

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

0 825 83 85 87
0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

REMISE DES DIPLÔMES DATE 30 DEC 2003 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0315543 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 30 DEC. 2003 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Bayer CropScience SA Direction Brevets et Licenses 14-20 rue Pierre Baizet BP9163 69263 Lyon Cedex 09	
Vos références pour ce dossier (facultatif) BCS 03-4016			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composés synthétiques utiles comme facteurs de nodulation des plantes légumineuses et procédés de préparation de tels composés.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		Bayer CropScience SA	
Prénoms		/	
Forme juridique		Société anonyme à directoire et conseil de surveillance	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	16 rue Jean-Marie Leclair	
	Code postal et ville	69009 Lyon	
	Pays	France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		04 72 85 26 62 N° de télécopie (facultatif) 04 72 85 28 43	
Adresse électronique (facultatif)		ludovic.balmefrezol@bayercropscience.com	
		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{ème} page



30 DEC 2003
69 INPI LYON

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

DB 540 W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		69 INPI LYON 43	
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)			
Nom		Balmefrezol	
Prénom		Ludovic	
Cabinet ou Société		Bayer CropScience SA Direction Brevets et Licenses	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		Employé	
Adresse	Rue	14-20 rue Pierre Baizet BP9163	
	Code postal et ville	69 09 12 16 13 Lyon Cedex 09	
	Pays	France	
N° de téléphone (facultatif)		04 72 85 26 62	
N° de télécopie (facultatif)		04 72 85 28 43	
Adresse électronique (facultatif)		ludovic.balmefrezol@bayercropscience.com	
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [] [] [] [] []	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Ludovic Balmefrezol		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

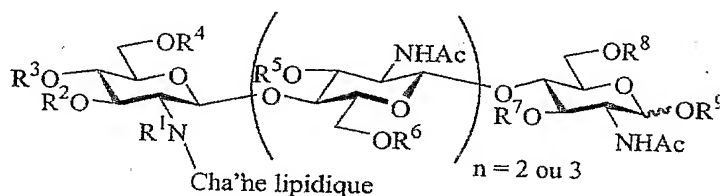
Composés synthétiques utiles comme facteurs de nodulation des plantes légumineuses et procédés de préparation de tels composés

I. DESCRIPTION

La présente invention concerne des composés synthétiques actifs sur les plantes, notamment comme facteurs de nodulation des plantes légumineuses, ainsi que comme agents stimulateurs de croissance végétale, ainsi que des méthodes de préparation de tels composés.

Il est connu que le processus de fixation d'azote par les légumineuses repose sur une symbiose entre ces plantes et des bactéries du sol, les Rhizobium. La symbiose Rhizobium-légumineuses produit chaque année, grâce aux nodosités racinaires, davantage d'ammonium que l'ensemble de l'industrie des engrais azotés. Cette symbiose joue donc un rôle agronomique considérable. Les légumineuses sont très riches en protéines et produisent environ un tiers des protéines végétales consommées à l'échelon planétaire, grâce à des légumineuses à graines comme le soja, le pois, la féverole, l'arachide, le haricot, le lupin et des plantes fourragères comme la luzerne et le trèfle.

La formation des nodosités fixatrices d'azote débute par un échange de signaux moléculaires, des flavonoïdes sécrétés par la plante et les facteurs de nodulation (facteurs Nod) synthétisés par la bactérie. Ces derniers sont constitués d'un fragment oligosaccharidique et d'une chaîne lipidique fixée à ce squelette sur l'extrémité non réductrice. Ils présentent des attributs structuraux (substitutions sur les sucres des deux extrémités et variabilité de la chaîne), qui les rendent spécifiques du couple plante légumineuse-bactérie.



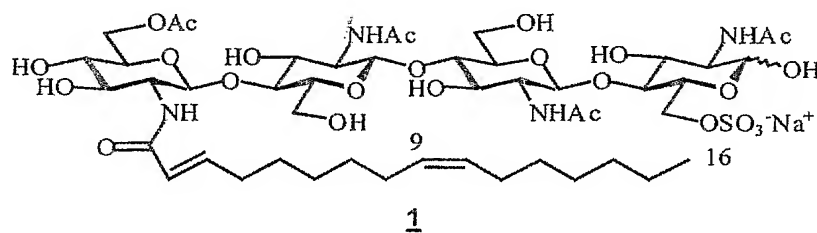
Ces lipochito-oligosaccharides (LCO) peuvent être soit isolés directement d'une culture particulière de rhizobia, soit synthétisés de manière chimique, soit obtenus par voie chimio-enzymatique. Par cette dernière méthode, on peut former le squelette oligosaccharidique par culture en fermenteur de souches bactériennes *Escherichia coli* recombinantes, puis fixer la chaîne lipidique par voie chimique.

Le traitement de graines de légumineuses, comme le soja, par des facteurs Nod à très faibles concentrations, peut entraîner une forte augmentation du nombre des nodosités racinaires fixatrices d'azote et une augmentation significative des rendements, en conditions

agronomiques. Il est donc clair qu'à l'avenir des composés de type facteurs Nod seront produits industriellement pour une utilisation agronomique à grande échelle. Toutefois la préparation et le conditionnement industriels des facteurs Nod naturels présentent deux types d'inconvénients : (1) les facteurs Nod naturels sont difficiles à doser par des méthodes simples
 5 comme des méthodes spectrométriques; (2) ils sont instables en présence de plantes ou dans les sols, notamment parce qu'ils présentent une liaison $-CO-NH-$ qui peut être coupée par des enzymes végétales ou microbiennes présentes dans la rhizosphère.

Un des aspects de la présente invention est de proposer un procédé de préparation de
 10 composés de type facteurs Nod, certains de ces composés constituant un autre aspect de l'invention. En effet, certains des composés biologiquement actifs présentent une forte absorption dans l'ultra-violet ce qui les rend faciles à doser pendant leur préparation industrielle et permet de les détecter et de les doser facilement dans les produits destinés à la commercialisation, et de tester leur stabilité et leur conservation dans de tels produits. En outre,
 15 certains des composés synthétisés ont une stabilité plus grande que les facteurs Nod naturels.

Le facteur Nod cible est notamment celui associé à la luzerne (1) tel que décrit plus haut. Parmi toutes les légumineuses existantes, la luzerne et la vesce ont fait l'objet de nombreuses études. Grâce à plusieurs tests d'activité réalisés avec différents analogues de facteurs Nod, on
 20 a pu établir une relation entre la structure du LCO et la réponse de la plante. Le facteur de nodulation isolé le plus actif sur la luzerne est un tétramère sulfaté en position 6 du sucre réducteur, acétylé en position 6 du sucre situé à l'extrémité non réductrice et acylé par une chaîne en 16 carbones présentant deux insaturations (C16:2 Δ 2E,9Z) (1)



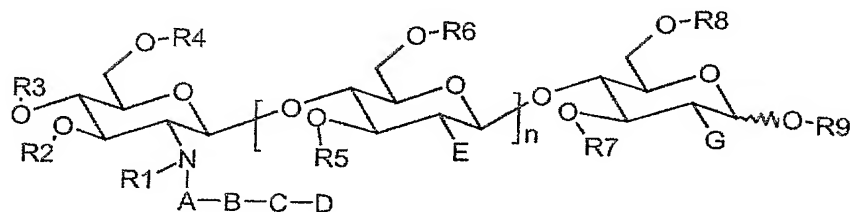
Il a été montré que l'absence d'acétate, l'ajout d'une unité glucosamine, ou la perte d'une des
 30 deux insaturations ne provoquent qu'une baisse modérée de l'activité. Un test de variation de la longueur de la chaîne a révélé un maximum d'activité pour une chaîne en 16 carbones. Enfin, le sulfate est primordial pour la reconnaissance du facteur Nod par la luzerne, mais en revanche son absence est nécessaire à une action chez la vesce.

Des études ont montré que l'insaturation conjuguée présente en 2 sur la chaîne lipidique avait une importance pour la nodulation puisqu'un analogue acylé par une chaîne en C16:1 Δ 9Z est moins actif (d'un peu moins d'un facteur 10).

De ces résultats, une série d'analogues pour lesquels la liaison amide conjuguée serait mimée par une liaison benzamide ont été préparés. Ces composés constituent un des aspects de la présente invention. Une autre série d'analogues possédant une fonction de type benzylamine constituent un autre aspect de l'invention.

De tels composés sont capables de provoquer ou de favoriser le phénomène de nodulation chez les légumineuses et de stimuler la croissance et le développement des plantes.

De manière préférée, les composés facteurs de nodulation des plantes selon l'invention sont des composés de formule (I) :



(I)

dans laquelle

- ▶ n représente 1, 2 ou 3;
- ▶ A représente un substituant choisi parmi -C(O)-, -C(S)-, -CH₂-, -CHR¹⁰-, -CR¹⁰R¹¹-, -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O-, -C(S)S-, -C(O)NH-, -C(NH)NH- ou -C(S)NH-;
- ▶ B représente
 - un arylène;
 - un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un naphthylène;
 - un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés;
 - un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques ou hétéroaromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés et comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un biphenylène;
 - ou un hétérobiphenylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle;

► C représente un substituant choisi parmi $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-CHR^{17}-$, $-CR^{17}R^{18}-$ ou $-NR^{19}$;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone;

► E et G représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, OH, OR^{20} , NH_2 , NHR^{20} ;

► R^1 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)H$, et $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 , R^6 , R^{14} , R^{15} , R^{16} et R^{19} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

► R^4 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, ou R^{21} ;

► R^5 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, ou R^{22} ;

► R^7 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, arabinosyle, ou R^{23} ;

► R^8 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, méthylfucosyle, sulfofucosyle, acétylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-3}alkyl)_4$, ou R^{24} ;

► R^9 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, mannose, glycérol, ou R^{25} ;

► R^{10} , R^{11} , R^{17} et R^{18} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi C_{1-6} -alkyle ou F;

► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} et R^{25} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

ainsi que leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, énantiomères et/ou diastéréoisomères, tautomères, sels, N-oxydes, sulfoxydes, sulfones, complexes métalliques ou métalloïdiques, acceptables dans le domaine de l'agriculture. Parmi les composés définis ci-dessus, les composés les plus importants sont les sels, plus particulièrement les sels de lithium, sodium, potassium ou tétraalkylammonium.

De manière préférée, les composés de formule (I) possèdent l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

► n représente 2 ou 3 ;

► A représente $-C(O)-$ ou $-CH_2-$;

► B représente un phénylène;

► C représente $-O-$;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;

- ▷ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▷ R^1 représente H, CH_3 ou C(O)CH_3 ;
- ▷ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▷ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- 5 ▷ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

Parmi ces composés, on préfère ceux de formule (I) qui possèdent simultanément les caractéristiques suivantes :

- 10 ▷ n représente 2 ou 3 ;
- ▷ A représente $-\text{C(O)}-$ ou $-\text{CH}_2-$;
- ▷ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▷ R^1 représente H, CH_3 ou C(O)CH_3 ;
- ▷ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- 15 ▷ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▷ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

de manière encore plus préférée ceux qui possèdent simultanément les caractéristiques suivantes :

- 20 ▷ n représente 2 ou 3 ;
- ▷ A représente $-\text{C(O)}-$ ou $-\text{CH}_2-$;
- ▷ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▷ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- 25 ▷ R^1 représente H, CH_3 ou C(O)CH_3 ;
- ▷ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▷ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▷ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

- 30 et de manière toute préférée les composés de formule (I) qui possèdent simultanément les caractéristiques suivantes :

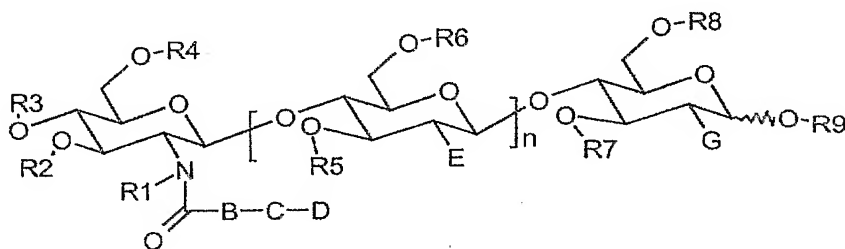
- ▷ n représente 2 ou 3 ;
- ▷ A représente $-\text{C(O)}-$ ou $-\text{CH}_2-$;
- ▷ C représente $-\text{O}-$;
- 35 ▷ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▷ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▷ R^1 représente H, CH_3 ou C(O)CH_3 ;
- ▷ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;

- ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

5 Parmi ces composés préférés, on peut citer les composés de formule (I) qui possèdent simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ A représente $-C(O)-$ ou $-CH_2-$;
- ▶ B représente un phénylène;
- ▶ C représente $-O-$;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre les carbones 4 et 5;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H, CH_3 ou $C(O)CH_3$;
- ▶ R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

20 Parmi les composés de la présente invention, les composés pour lesquels A représente un groupement carbonyle sont particulièrement avantageux, ils peuvent être représentés par la formule (Ia) :



(Ia)

25 dans laquelle

- ▶ n représente 1, 2 ou 3,
- ▶ B représente
 - un arylène;
 - un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un naphthylène;

30

- un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés;
- 5 ◦ un radical divalent dérivé de 2 cycles hétéroaromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés et comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un biphenylène;
- ou un hétérobiphenylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle;

► C représente un substituant choisi parmi $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-CHR^{17}-$, $-CR^{17}R^{18}-$, $-NH-$, ou $-NR^{19}$;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone;

► E et G représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, OH, OR^{20} , NH_2 , NHR^{20} ;

20 ► R^1 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)H$, et $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 , et R^6 représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

► R^4 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, ou R^{21} ;

25 ► R^5 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, ou R^{22} ;

► R^7 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, arabinosyle, ou R^{23} ;

► R^8 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, méthylfucosyle, sulfofucosyle, acétylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-6}alkyl)_4$ ou R^{24} ;

30 ► R^9 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, mannose, glycérol, ou R^{25} ;

► R^{10} , R^{11} , R^{17} et R^{18} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi C_{1-6} -alkyle ou F;

35 ► R^{14} , R^{15} , R^{16} et R^{19} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H ou C_{1-6} -alkyle, $-C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} et R^{25} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

ainsi que leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, énantiomères et/ou diastéréoisomères, tautomères, sels, N-oxydes, sulfoxydes, sulfones, complexes métalliques ou métalloïdiques, acceptables dans le domaine de l'agriculture. Parmi les composés définis ci-dessus, les composés les plus importants sont les sels, plus particulièrement les sels de lithium, sodium, potassium ou tétraalkylammonium.

Parmi ces composés de formule (Ia), on préfère ceux possédant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ B représente un phénylène;
- ▶ C représente -O-;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

de manière plus préférée, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

de manière encore plus préférée, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

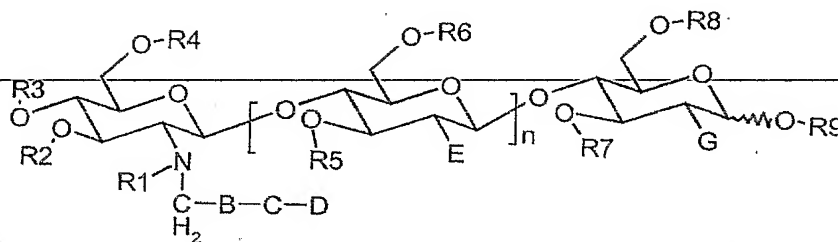
Parmi ces composés de formule (Ia), on préfère encore ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ C représente -O-;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

ou bien ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ B représente un phénylène;
- ▶ C représente -O-;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre les carbones 4 et 5;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

Parmi les composés de la présente invention, les composés pour lesquels A représente un groupement méthylène sont également particulièrement avantageux, ils peuvent être représentés par la formule (Ib) :



(Ib)

dans laquelle

- ▶ n représente 1, 2 ou 3 ;

► B représente

- un arylène;
- un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- 5 • un naphthylène;
- un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés;
- 10 • un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques ou hétéroaromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés et comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un biphenylène;
- ou un hétérobiphenylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , NO_2 , N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle;

► C représente un substituant choisi parmi $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-CHR^{17}-$, $-CR^{17}R^{18}-$, $-NH-$, ou $-NR^{19}$;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone;

► E et G représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, OH, OR^{20} , NH_2 , NHR^{20} ;

25 ► R^1 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)H$, et $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 , et R^6 représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

► R^4 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, ou R^{21} ;

30 ► R^5 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, ou R^{22} ;

► R^7 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, arabinosyle, ou R^{23} ;

► R^8 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, méthylfucosyle, sulfofucosyle, acétylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-6}alkyl)_4$ ou R^{24} ;

35 ► R^9 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, mannose, glycérol, ou R^{25} ;

► R^{10} , R^{11} , R^{17} et R^{18} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi C_{1-6} -alkyle ou F;

► R^{14} , R^{15} , R^{16} et R^{19} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H ou C_{1-6} -alkyle, $-C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

5 ► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} et R^{25} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle; ainsi que ses éventuels isomères géométriques et/ou optiques, énantiomères et/ou diastéréoisomères, tautomères, sels, N-oxydés, sulfoxydes, sulfones, complexes métalliques ou

10 métalloïdiques, acceptables dans le domaine de l'agriculture. Parmi les composés définis ci-dessus, les composés les plus importants sont les sels, plus particulièrement les sels de lithium, sodium, potassium ou tétraalkylammonium.

Parmi ces composés de formule (Ib), on préfère ceux possédant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- 15 ► n représente 2 ou 3 ;
- B représente un phénylène;
- C représente $-O-$;
- D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant
- 20 de 3 à 17 atomes de carbone;
- E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;
- R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- 25 ► R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

de manière plus préférée, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- 30 ► n représente 2 ou 3 ;
- E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;
- R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

35 de manière encore plus préférée, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- n représente 2 ou 3 ;
- D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;

- ▶ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 représente H ou C(O)CH_3 ;
- ▶ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- 5 ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

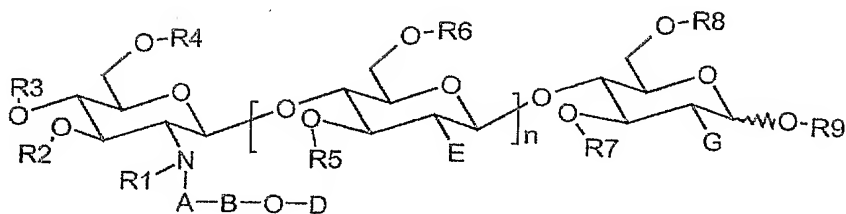
Parmi ces composés de formule (Ib), on préfère encore ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- 10 ▶ C représente -O-;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 représente H ou C(O)CH_3 ;
- 15 ▶ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

ou bien ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- 20 ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ B représente un phénylène;
- ▶ C représente -O-;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre les carbones 4 et 5;
- 25 ▶ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 représente H ou C(O)CH_3 ;
- ▶ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou
- 30 methylfucosyle.

Parmi les composés de la présente invention, les composés pour lesquels C représente un atome d'oxygène sont également particulièrement avantageux, ils peuvent être représentés par la formule (Ic) :



(Ic)

dans laquelle

- 5 ▶ n représente 1, 2 ou 3, préférentiellement 2 ou 3;
 ▶ A représente un substituant choisi parmi -C(O)-, -C(S)-, -CH₂-, -CHR¹⁰-, -CR¹⁰R¹¹-, -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O-, -C(S)S-, -C(O)NH-, -C(NH)NH- ou -C(S)NH-, préférentiellement -C(O)-;

▶ B représente

- 10 • un arylène;
 • un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 • un naphthylène;
 • un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 15 • un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés;
 • un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques ou hétéroaromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés et comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 20 • un biphenylène;
 • ou un hétérobiphenylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R¹² et R¹³ choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, C(O)OR¹⁴, C(O)NR¹⁵R¹⁶, CF₃, OCF₃, -NO₂, N₃, OR¹⁴, SR¹⁴, NR¹⁵R¹⁶ et C₁₋₆-alkyle;

▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, préférentiellement une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre les carbones 4 et 5;

30 ▶ E et G représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, OH, OR²⁰, NH₂, NHR²⁰, préférentiellement NHC(O)CH₃;

▶ R¹ représente un substituant choisi parmi H, C₁₋₆-alkyle, C(O)H, et C(O)CH₃ préférentiellement H ou CH₃;

► R^2 , R^3 , et R^6 représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $-C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle; préférentiellement H ;

► R^4 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, ou R^{21} , préférentiellement H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;

► R^5 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, ou R^{22} , préférentiellement H ;

► R^7 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, arabinosyle, ou R^{23} , préférentiellement H ;

► R^8 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, methylfucosyle, sulfofucosyle, acetylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$ ou R^{24} , préférentiellement H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

► R^9 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, mannose, glycérol, ou R^{25} , préférentiellement H;

► R^{10} , R^{11} , R^{17} et R^{18} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi C_{1-6} -alkyle ou F;

► R^{14} , R^{15} , R^{16} et R^{19} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H ou C_{1-6} -alkyle, $-C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} et R^{25} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

ainsi que leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, énantiomères et/ou diastéréoisomères, tautomères, sels, N-oxydes, sulfoxydes, sulfones, complexes métalliques ou métalloïdiques, acceptables dans le domaine de l'agriculture. Parmi les composés définis ci-dessus, les composés les plus importants sont les sels, plus particulièrement les sels de lithium, sodium, potassium ou tétraalkylammonium.

Parmi les composés de formule (Ic), on préfère ceux possédant l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

► n représente 2 ou 3 ;

► A représente $-C(O)-$ ou $-CH_2-$;

► B représente un phénylène;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;

► E et G représentent $NHC(O)CH_3$;

- ▷ R¹ représente H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- ▷ R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁹ représentent H ;
- ▷ R⁴ représente H, C(O)CH₃, ou C(O)NH₂;
- ▷ R⁸ représente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈alkyl)₄, fucosyle, ou

5

de manière plus préférée, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▷ n représente 2 ou 3 ;
- ▷ A représente -C(O)- ou -CH₂-;
- ▷ E et G représentent NHC(O)CH₃;

10

- ▷ R¹ représente H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- ▷ R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁹ représentent H ;
- ▷ R⁴ représente H, C(O)CH₃, ou C(O)NH₂;
- ▷ R⁸ représente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈alkyl)₄, fucosyle, ou

methylfucosyle ;

15

de manière encore plus préférée, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▷ n représente 2 ou 3 ;
- ▷ A représente -C(O)- ou -CH₂-;
- ▷ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant

20

- de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▷ E et G représentent NHC(O)CH₃;
- ▷ R¹ représente H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- ▷ R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁹ représentent H ;
- ▷ R⁴ représente H, C(O)CH₃, ou C(O)NH₂;
- ▷ R⁸ représente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈alkyl)₄, fucosyle, ou

25

methylfucosyle ;

de manière toute préférée, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▷ n représente 2 ou 3 ;
- ▷ A représente -C(O)- ou -CH₂-;
- ▷ B représente un phénylène;
- ▷ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée

30

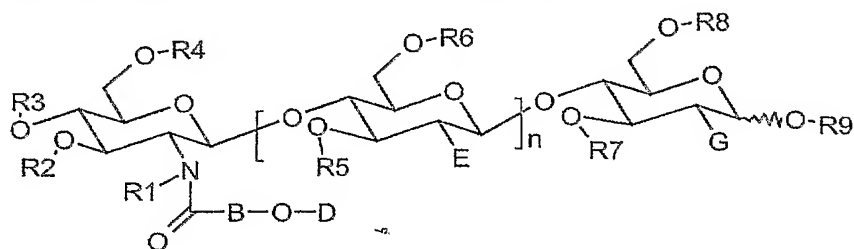
entre 4 et 5;

- ▷ E et G représentent NHC(O)CH₃;
- ▷ R¹ représente H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- ▷ R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁹ représentent H ;
- ▷ R⁴ représente H, C(O)CH₃, ou C(O)NH₂;
- ▷ R⁸ représente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈alkyl)₄, fucosyle, ou

35

methylfucosyle.

Parmi les composés de la présente invention, les composés pour lesquels A représente un groupement carbonyle et C représente un atome d'oxygène sont tout particulièrement avantageux, ils peuvent être représentés par la formule (Id) :



(Id)

dans laquelle

► n représente 1, 2 ou 3, préférentiellement 2 ou 3;

► B représente

- un arylène;
- un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un naphthylène;
- un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés;
- un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques ou hétéroaromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés et comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un biphenylène;
- ou un hétérobiphenylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, préférentiellement une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre les carbones 4 et 5;

► E et G représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, OH, OR^{20} , NH_2 , NHR^{20} , préférentiellement $NHC(O)CH_3$;

► R^1 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)H$, et $C(O)CH_3$ préférentiellement H ou CH_3 ;

► R^2 , R^3 , et R^6 représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $-C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle; préférentiellement H ;

► R^4 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, ou R^{21} , préférentiellement H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;

► R^5 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, ou R^{22} , préférentiellement H ;

► R^7 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, arabinosyle, ou R^{23} , préférentiellement H ;

► R^8 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, methylfucosyle, sulfofucosyle, acetylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$ ou R^{24} , préférentiellement H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle;

► R^9 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, mannose, glycérol, ou R^{25} , préférentiellement H;

► R^{10} , R^{11} , R^{17} et R^{18} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi C_{1-6} -alkyle ou F;

► R^{14} , R^{15} , R^{16} et R^{19} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H ou C_{1-6} -alkyle, $-C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} et R^{25} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi $-C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

ainsi que leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, énantiomères et/ou diastéréoisomères, tautomères, sels, N-oxydes, sulfoxydes, sulfones, complexes métalliques ou métalloïdiques, acceptables dans le domaine de l'agriculture. Parmi les composés définis ci-dessus, les composés les plus importants sont les sels, plus particulièrement les sels de lithium, sodium, potassium ou tétraalkylammonium.

Parmi les composés de formule (Id), on préfère ceux possédant l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

► n représente 2 ou 3 ;

► B représente un phénylène;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;

► E et G représentent $NHC(O)CH_3$;

► R^1 représente H ou CH_3 ;

- ▶ R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

5 plus préférentiellement, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 et R^9 représentent H ;

10 ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;

- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

encore plus préférentiellement, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;

15 ▶ R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 et R^9 représentent H ;

20 ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;

- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

et de manière toute préférée, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;

25 ▶ B représente un phénylène;

▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre 4 et 5;

▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;

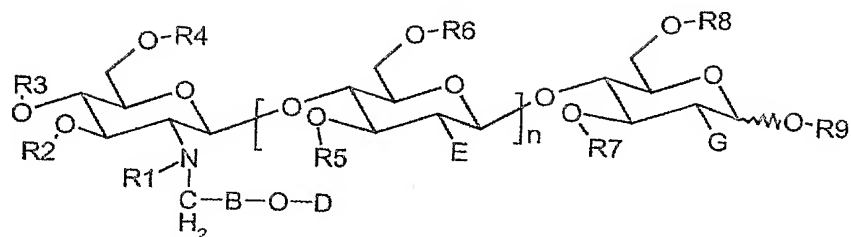
▶ R^1 représente H ou CH_3 ;

30 ▶ R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 et R^9 représentent H ;

▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;

- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

35 Parmi les composés de la présente invention, les composés pour lesquels A représente un groupement méthylène et C représente un atome d'oxygène sont également tout particulièrement avantageux, ils peuvent être représentés par la formule (Ie) :



(Ie)

dans laquelle

- 5 ▶ n représente 1, 2 ou 3, préférentiellement 2 ou 3;
- ▶ B représente
 - un arylène;
 - un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - 10 • un naphthylène;
 - un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés;
 - 15 • un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques ou hétéroaromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés et comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un biphenylène;
 - ou un hétérobiphenylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - 20

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , NO_2 , N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle;

25 ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, préférentiellement une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre les carbones 4 et 5;

 ▶ E et G représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, OH, OR^{20} , NH_2 , NHR^{20} , préférentiellement $NHC(O)CH_3$;

30 ▶ R^1 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)H$, et $C(O)CH_3$ préférentiellement H ou CH_3 ;

 ▶ R^2 , R^3 , et R^6 représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, -

$C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(S)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$, ou $-C(NH)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$; préférentiellement H ;

► R^4 représente un substituant choisi parmi H, $C_{1-6}\text{-alkyle}$, ou R^{21} , préférentiellement H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;

► R^5 représente un substituant choisi parmi H, $C_{1-6}\text{-alkyle}$, fucosyle, ou R^{22} , préférentiellement H ;

► R^7 représente un substituant choisi parmi H, $C_{1-6}\text{-alkyle}$, arabinosyle, ou R^{23} , préférentiellement H ;

► R^8 représente un substituant choisi parmi H, $C_{1-6}\text{-alkyle}$, fucosyle, méthylfucosyle, sulfofucosyle, acétylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-3}\text{alkyl})_4$ ou R^{24} , préférentiellement H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-3}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou méthylfucosyle;

► R^9 représente un substituant choisi parmi H, $C_{1-6}\text{-alkyle}$, mannose, glycérol, ou R^{25} , préférentiellement H;

► R^{10} , R^{11} , R^{17} et R^{18} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi $C_{1-6}\text{-alkyle}$ ou F;

► R^{14} , R^{15} , R^{16} et R^{19} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H ou $C_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(O)C_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(S)C_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(O)OC_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(S)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$, ou $-C(NH)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$;

► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} et R^{25} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi $C(O)C_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(S)C_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(O)OC_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(S)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$, ou $-C(NH)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$;

ainsi que ses éventuels isomères géométriques et/ou optiques, énantiomères et/ou diastéréoisomères, tautomères, sels, N-oxydes, sulfoxydes, sulfones, complexes métalliques ou métalloïdiques, acceptables dans le domaine de l'agriculture. Parmi les composés définis ci-dessus, les composés les plus importants sont les sels, plus particulièrement les sels de lithium, sodium, potassium ou tétraalkylammonium.

Parmi les composés de formule (Ie), on préfère ceux possédant l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

► n représente 2 ou 3 ;

► B représente un phénylène;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;

► E et G représentent $NHC(O)CH_3$;

► R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;

► R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;

► R^8 représente H , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle;

plus préférentiellement, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

► n représente 2 ou 3 ;

► E et G représentent $NHC(O)CH_3$;

► R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;

► R^4 représente H , $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;

► R^8 représente H , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

encore plus préférentiellement, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

► n représente 2 ou 3 ;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;

► E et G représentent $NHC(O)CH_3$;

► R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;

► R^4 représente H , $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;

► R^8 représente H , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle ;

et de manière toute préférée, ceux possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

► n représente 2 ou 3 ;

► B représente un phénylène;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre 4 et 5;

► E et G représentent $NHC(O)CH_3$;

► R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;

► R^4 représente H , $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;

► R^8 représente H , SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

Parmi les composés de formule (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) ou (Ie) selon l'invention, on préfère ceux pour lesquels

► B représente un substituant choisi parmi:

B1		B6		B11		B16	
B2		B7		B12		B17	
B3		B8		B13		B18	
B4		B9		B14		B19	
B5		B10		B15		B20	

dans lesquels R^{12} et R^{13} représentent deux substituants choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle ;

5 Parmi les composés de formule (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) ou (Ie) selon l'invention, on préfère également ceux pour lesquels

► B représente

- un arylène;
- un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un naphthylène;
- ou un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle;

de manière préférée, ceux pour lesquels

► B représente

- un arylène;

- ou un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , -
 5 NO_2 , N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle;

de manière plus préférée, ceux pour lesquels

► B représente

- un phénylène;
- ou un hétérophénylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , -
 10 NO_2 , N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle ;

on peut notamment citer ceux pour lesquels

- B représente un phénylène B1 pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, CF_3 , OCF_3 , - NO_2 , N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle.

Parmi les composés préférés de la présente invention, on peut également citer ceux possédant
 20 l'une des caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison:

- $n = 2$ ou 3 ;
- A représente $-C(O)-$ ou $-CH_2-$;
- C représente $-O-$;
- E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- 25 ► R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , et R^7 représentent un atome d'hydrogène ;
- R^4 représente un substituant choisi parmi H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- R^8 représente un substituant choisi parmi H, fucosyle, méthylfucosyle, sulfofucosyle, acetylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , ou $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$;
- 30 ► R^9 représente un atome d'hydrogène ;

de manière plus préférée encore, ceux possédant la combinaison des caractéristiques
 suivantes:

- $n = 2$ ou 3 ;
- A représente $-C(O)-$ ou $-CH_2-$;
- 35 ► C représente $-O-$;
- D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant de 7 à 15 carbones, saturée ou insaturée ; de préférence une chaîne hydrocarbonée selon l'une des formules représentées ci-dessous

D1		D4	
D2		D5	
D3		D6	

dans lesquelles

- $m = 1$ à 12
- $p = 0$ à 11
- $q = 6$ à 14
- $s = 5$ à 13
- avec $m+p \leq 12$ et $m+p \geq 4$; encore plus préférentiellement une chaîne hydrocarbonée selon l'une des formules représentées ci-dessous

D1	
D2	
D3	

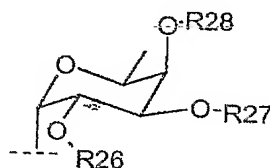
dans lesquelles

- $m = 1$ à 12
- $p = 0$ à 11
- $q = 6$ à 14
- avec $m+p \leq 12$ et $m+p \geq 4$; et tout préférentiellement une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 atomes de carbone, saturée ou insaturée entre les atomes de carbone 4 et 5;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 représente H ou C(O)CH_3 ;
- ▶ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6$, et R^7 représentent un atome d'hydrogène ;
- ▶ R^4 représente un substituant choisi parmi H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;

▷ R^8 représente un substituant choisi parmi H, fucosyle, méthylfucosyle, sulfofucosyle, acetylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , ou $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$;

▷ R^9 représente un atome d'hydrogène ;

en particulier, les composés pour lesquels R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K ,
5 $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, ou un substituant de formule:

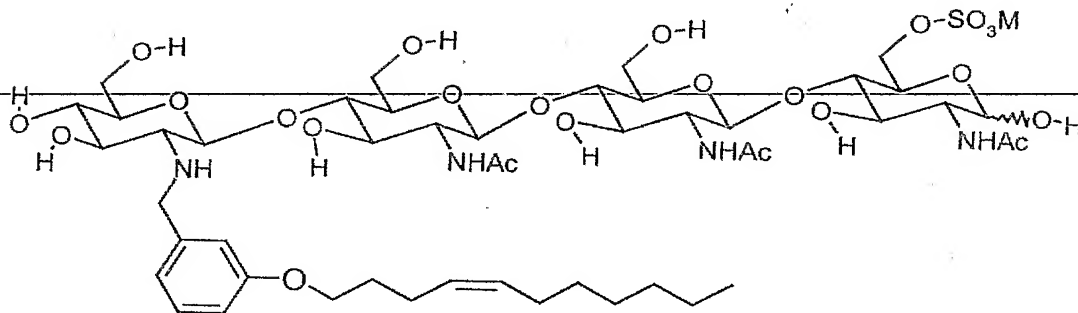
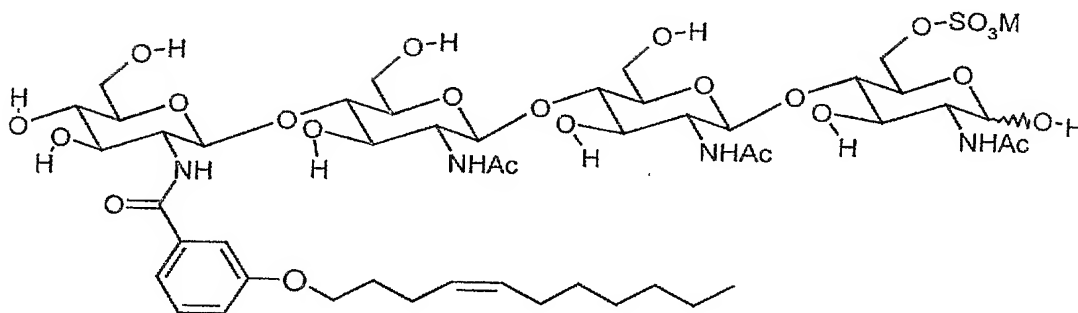


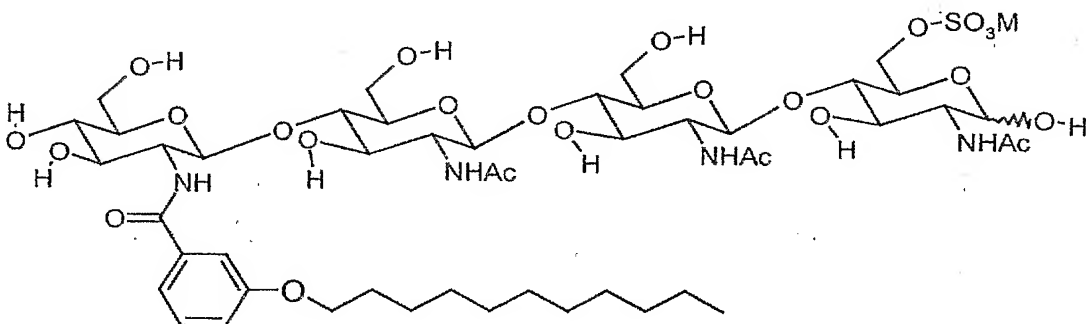
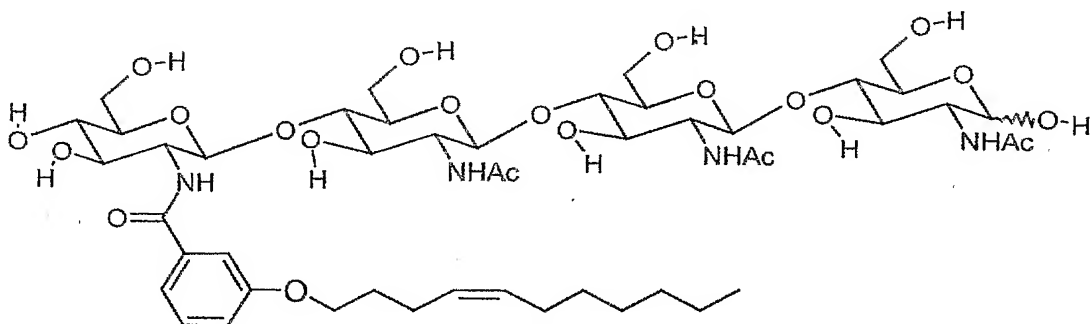
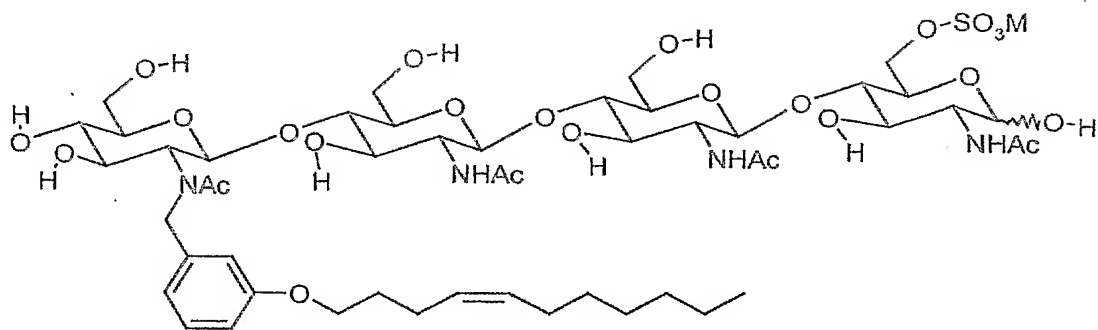
dans laquelle

▷ R^{26} représente un substituant choisi parmi H et CH_3 , de préférence H ;

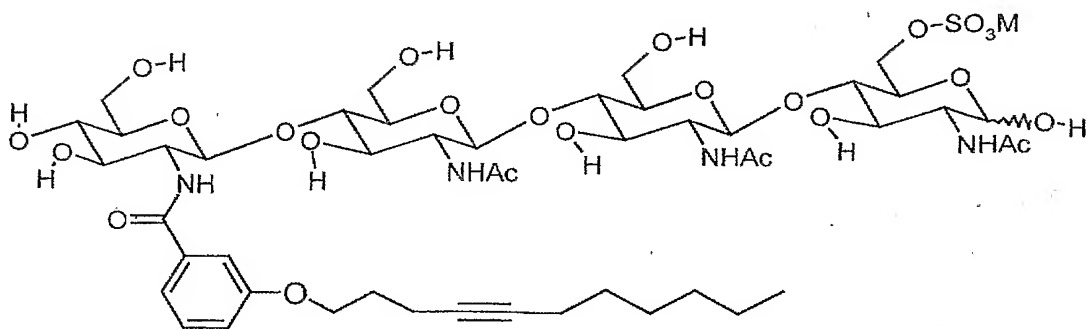
▷ R^{27} et R^{28} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, $C(O)CH_3$, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , et $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, de préférence R^{27} et R^{28} représentent H.

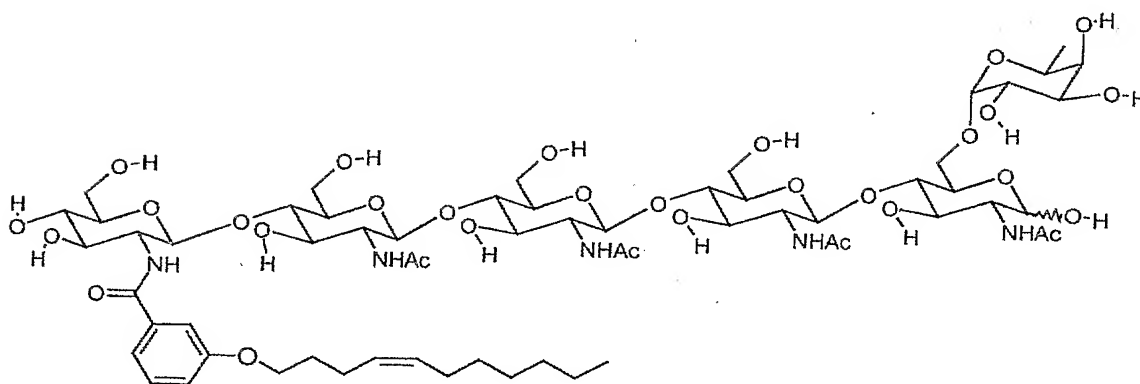
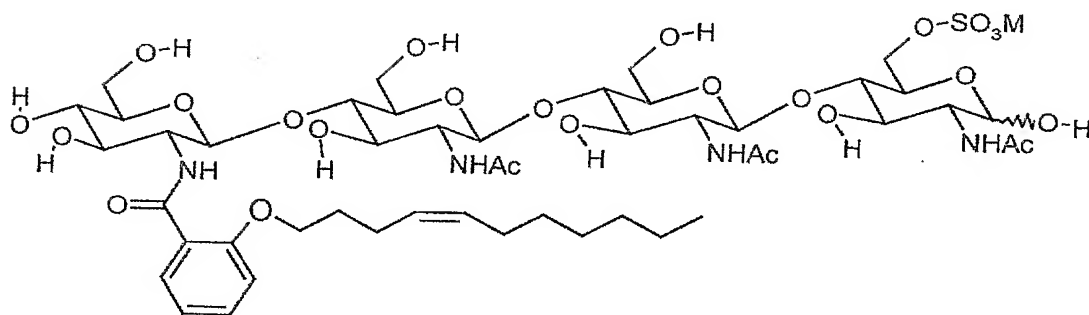
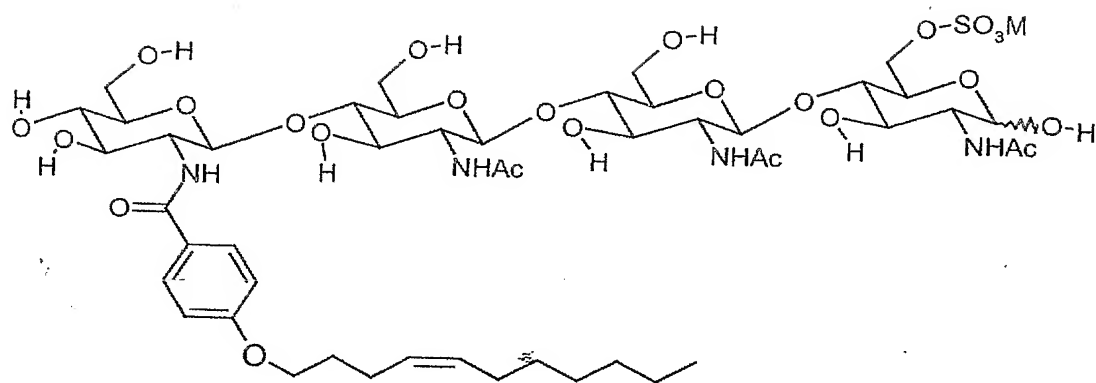
15 Comme exemples de composés selon l'invention qui sont particulièrement avantageux et préférés, on peut citer les composés répondant à l'une des formules suivantes:





5





5 dans lesquels, lorsqu'il est présent, M représente un cation choisi parmi H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , $(C_{1-8}alkyl)_4N^+$.

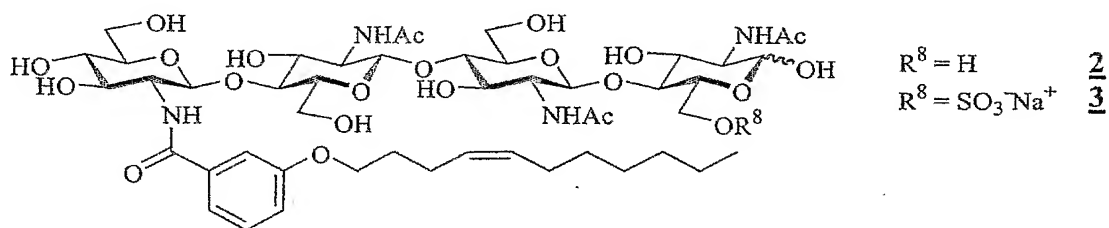
10 Outre les composés de l'invention qui viennent d'être décrits spécifiquement, les variantes de combinaisons de substituants possibles, pour les formules (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) et (Ie) notamment, font également partie de l'invention.

Il est connu qu'un oligomère de chitine ne présentant pas de chaîne lipidique n'est pas actif, et la dégradation des facteurs Nod par rupture de la liaison amide dans la rhizosphère, conduit donc à une perte d'activité.

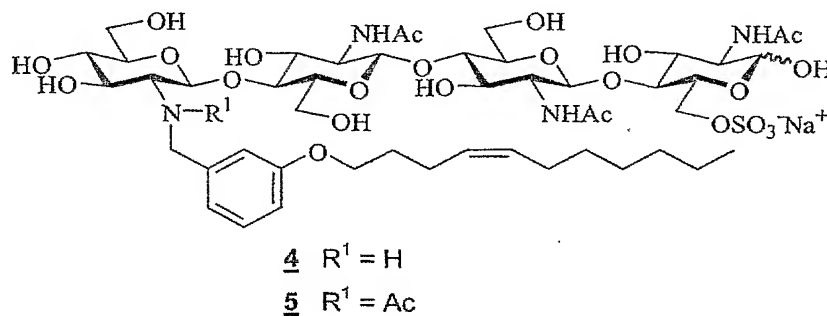
Afin de limiter, voire d'éviter cette dégradation, une série de composés analogues, dont certains sont plus stables que les facteurs Nod naturels, a été préparée.

5 II-1. STRUCTURE DE COMPOSES SELON L'INVENTION

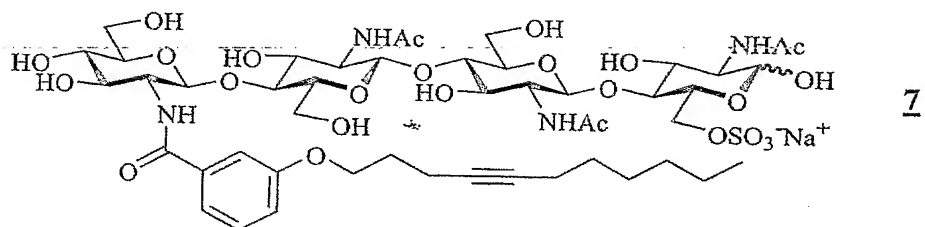
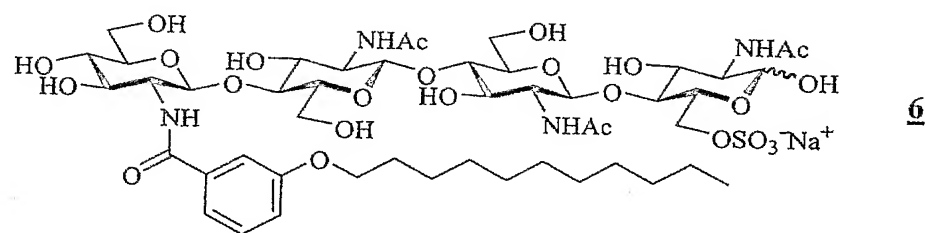
Des composés possédant un groupe benzamide substitué en méta ont été préparés. On préfère garder identique le nombre total d'atomes le long de la chaîne (16) ainsi que l'insaturation en position 9 de type cis. Pratiquement, pour l'obtention des produits de départ, la chaîne lipidique peut être liée au cycle aromatique par l'intermédiaire d'un atome oxygène.



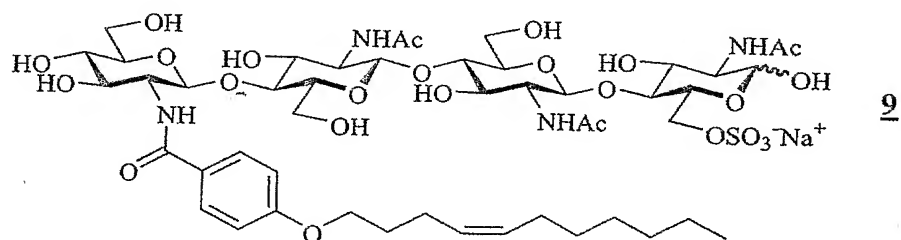
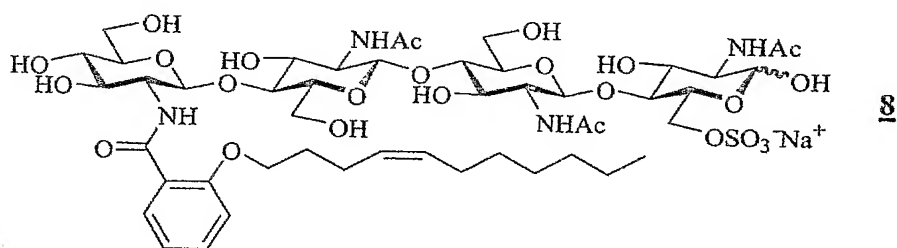
On a également synthétisé un analogue 4 possédant une fonction amine benzylique avec une substitution en méta, ainsi que l'analogue 5 N-acétylé qui permet de retrouver la charge globale du produit naturel. Ces analogues ont été préparés en série sulfatée.



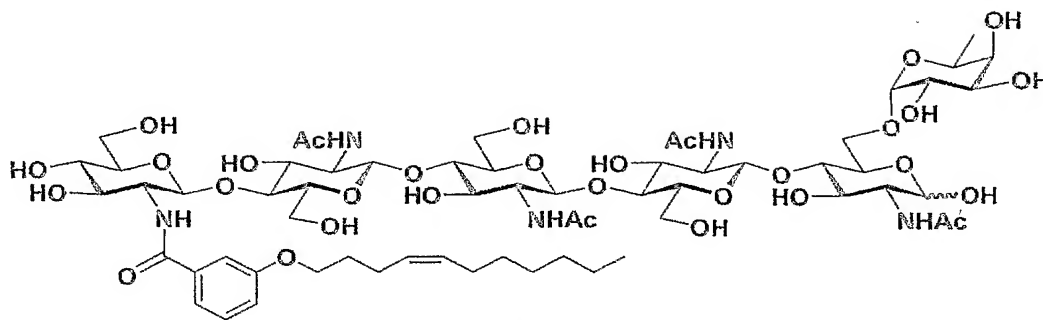
Deux autres analogues sulfatés, présentant l'un une chaîne entièrement saturée et l'autre une chaîne insaturée de type alcyne, permettent d'étudier l'influence de l'insaturation en 9 de type Z présente sur le produit naturel.



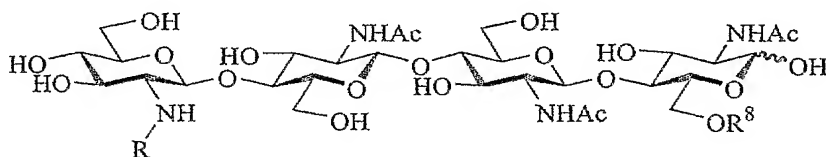
Enfin, deux analogues sulfatés, dont la substitution du cycle aromatique est pour l'un en ortho et l'autre en para, permettent d'étudier l'influence de l'insaturation de type trans située en 2 sur le produit naturel.



10 Finalement, un analogue, dérivé d'un pentamère fucosylé, et portant une substitution en méta sur la chaîne, a été préparé.

**10**

Les références pour les tests biologiques sont les composés suivants :



11 $R^8 = \text{SO}_3\text{Na}$ $R = \text{C16:1}\Delta 9\text{Z}$

12 $R^8 = \text{SO}_3\text{Na}$ $R = \text{C16:2}\Delta 2\text{E,9Z}$

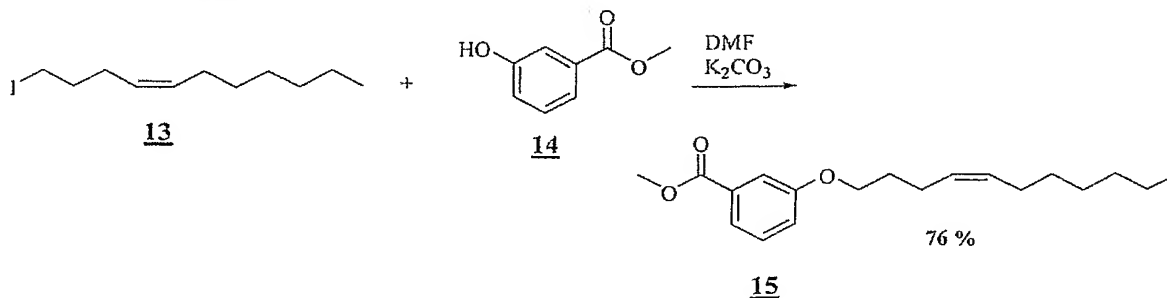
II-2. SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTES CHAINES AROMATIQUES

Pour les LCO benzamides, le couplage avec le tétramère aminé est réalisé avec un chlorure de benzoyle (acylation) et pour les LCO benzyliques, avec un benzaldéhyde (alkylation réductrice).

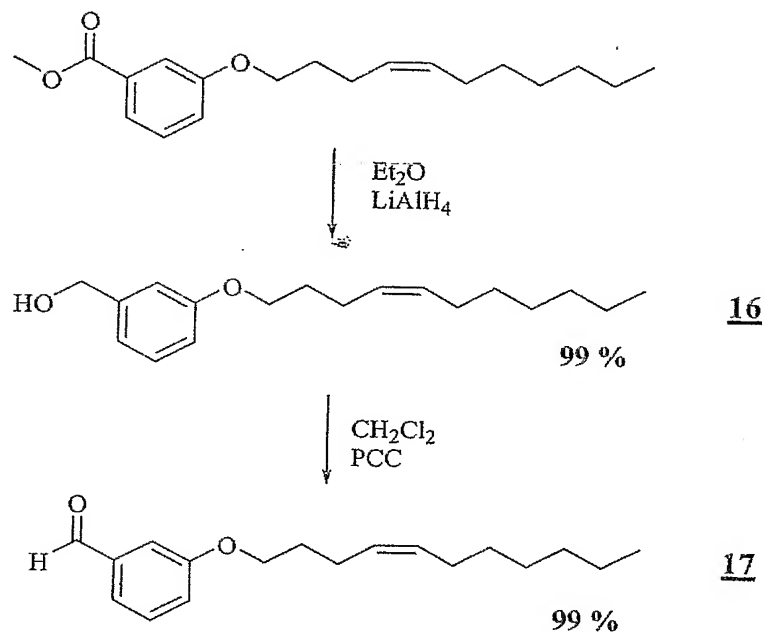
II-2.1. Synthèse des chaînes aromatiques substituées en méta par la chaîne undéc-4Z-ényloxy

Suivant le schéma réactionnel ci-dessous, on prépare l'ester méthylique **15** à partir duquel on pourra envisager la réduction en aldéhyde ou la saponification en acide (précurseur du chlorure d'acyle).

Pour cela, le 1-iodo-undéc-4Z-ène **13** est utilisé pour alkyler le 3-hydroxybenzoate de méthyle. On isole l'ester **15** avec un rendement de 76%.

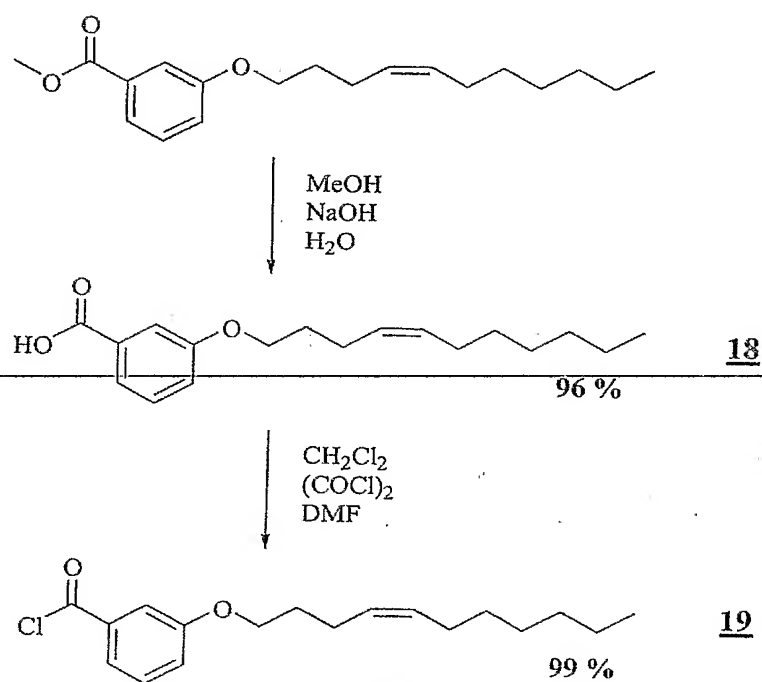


La conversion de l'ester en aldéhyde **17** est réalisée en deux étapes.



5

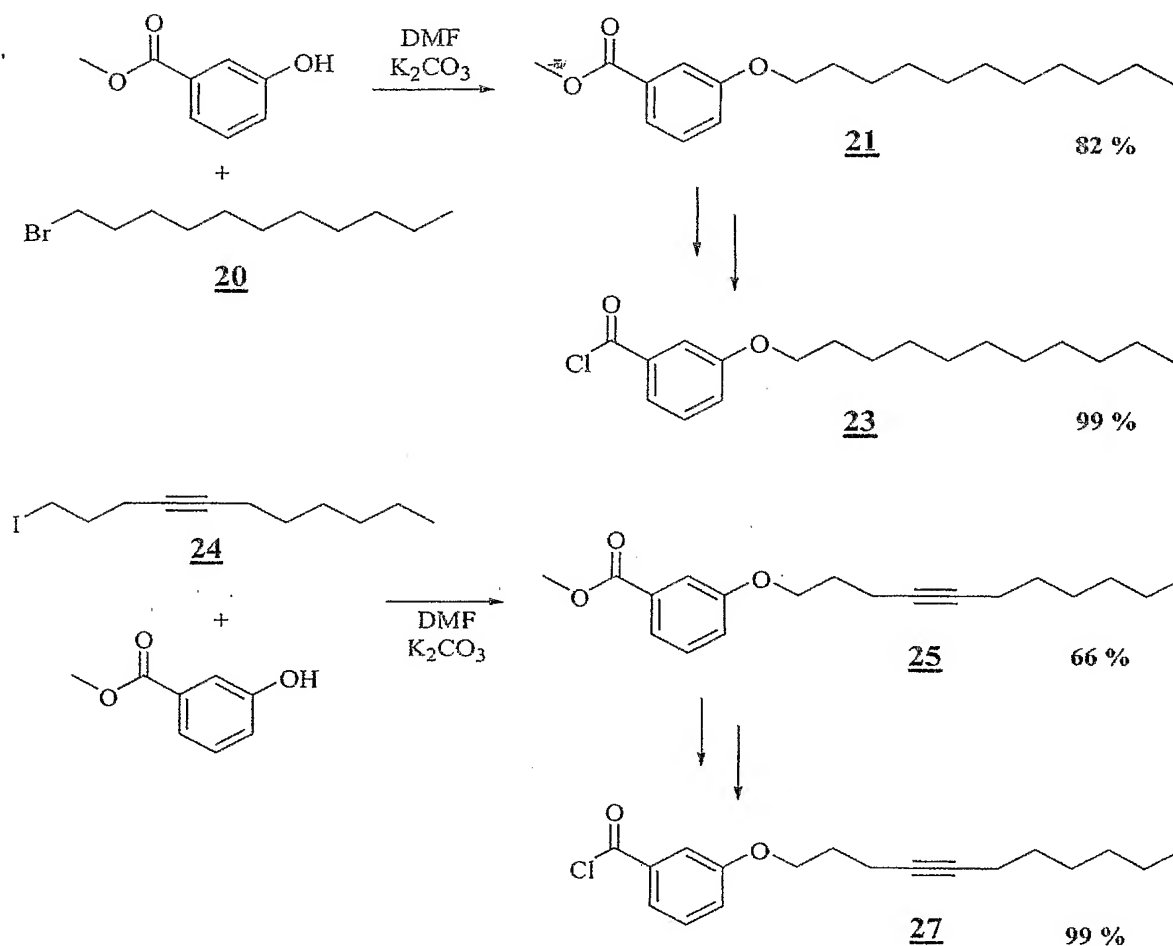
Par ailleurs le chlorure d'acyle **19** est obtenu par saponification de l'ester **15** puis réaction avec le chlorure d'oxalyle.



10

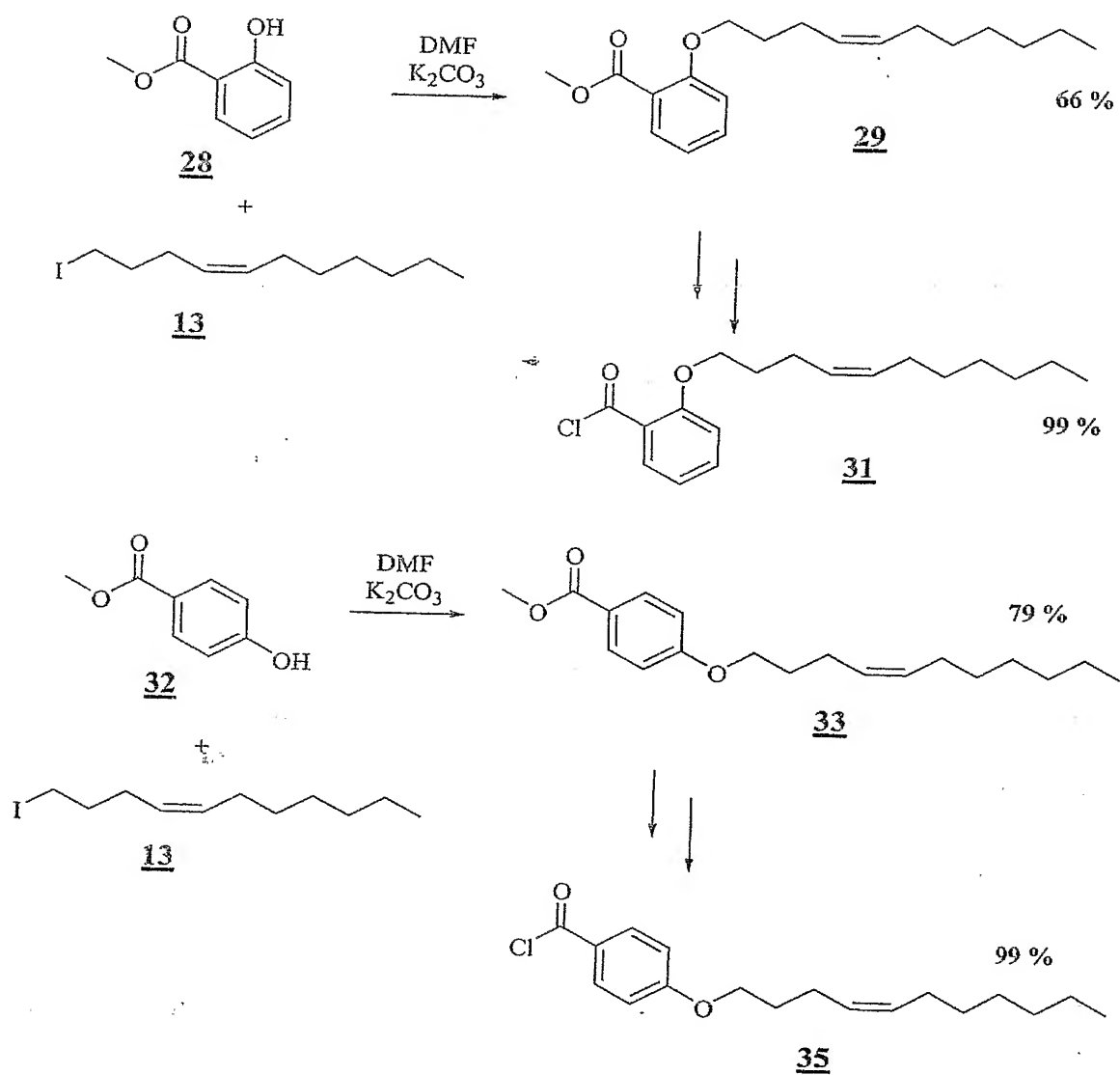
II-2.2. Synthèse des chaînes aromatiques substituées en méta par les chaînes undécanyloxy et undéc-4-ynyloxy

- 5 Le même mode opératoire avec le 1-bromo-undécane ou le 1-iodo-undéc-4-yne, dans le DMF anhydre, puis saponification et formation du chlorure conduisent aux chlorures d'acide 23 et 27.



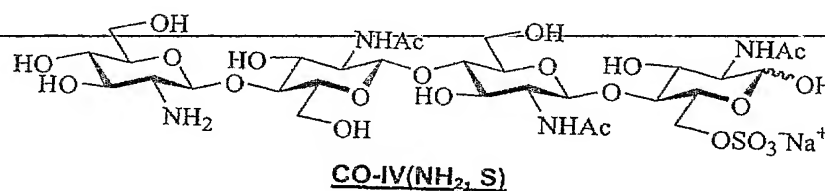
II-2.3. Synthèse des chaînes aromatiques substituées en ortho ou en para par la chaîne undéc-4Z-ényloxy

- 15 De la même manière on prépare les chlorures d'acide 31 et 35 à partir de 29 et 33, qui sont obtenus comme précédemment par couplage de Williamson du 1-iodo-undéc-4Z-ène 13 sur le 2-hydroxybenzoate de méthyle 28 (ou salicylate de méthyle) avec 66% de rendement et sur le 4-hydroxybenzoate de méthyle 32 avec 79% de rendement.

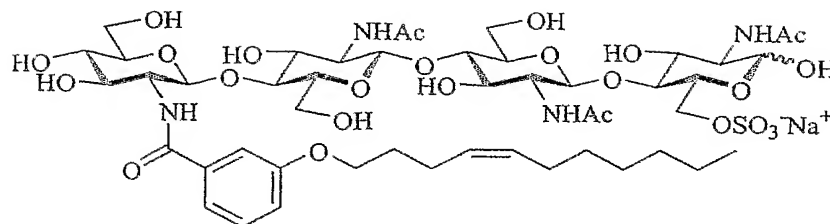


5 Les saponifications et transformations en chlorure sont dans les deux cas quantitatives.

II-3. N-acylation du tétramère sulfaté **CO-IV(NH₂, S)** par les différents chlorures de benzoyle



II-3.1. Couplage avec le chlorure de 3-(undéc-4Z-ényloxy)-benzoyle **19**

3

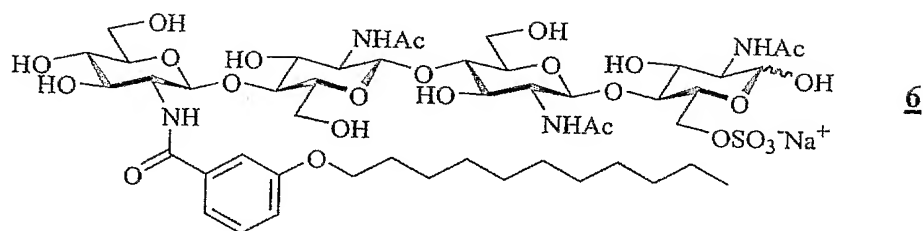
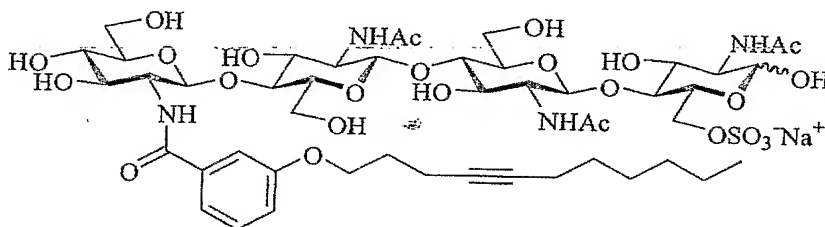
On peut effectuer le couplage, en dissolvant le produit de départ dans un mélange DMF-eau en présence d'hydrogénocarbonate de sodium. Dans ces conditions, on n'acyle que l'amine libre. Avec 6 équivalents de chlorure et après 18 heures de réaction, on arrive à environ 60% de conversion, mais la réaction est très sélective. On isole ainsi 33% de produit souhaité 3. La pureté du produit est vérifiée par HPLC.

Le spectre d'absorption ultraviolet (UV) du produit 3 est sensiblement différent de celui du composé de référence 12, notamment par la présence pour 3 d'un pic d'absorption à 289nm. Un tel pic, dû au groupement benzamide, n'existe pas pour le composé 12. Ceci illustre parfaitement les propriétés UV de certains des composés selon l'invention les rendant faciles à doser, contrairement aux facteurs Nod naturels.

Contrairement au composé 12, le composé 3 présente également une fluorescence caractéristique à 345nm, lorsqu'il est excité à 289 nm.

II-3.2. Couplage avec les chlorures de 3-(undécanyloxy)-benzoyle 23 et 3-(undéc-4-ynyloxy)-benzoyle 27

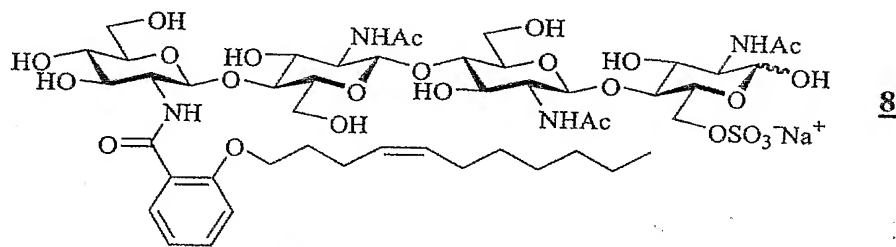
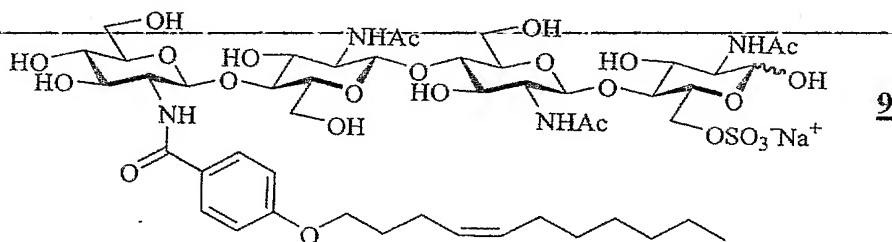
On reprend le même mode opératoire que pour le dérivé précédent, à savoir dissolution dans un mélange DMF-eau et utilisation de plusieurs équivalents de chlorure.

67

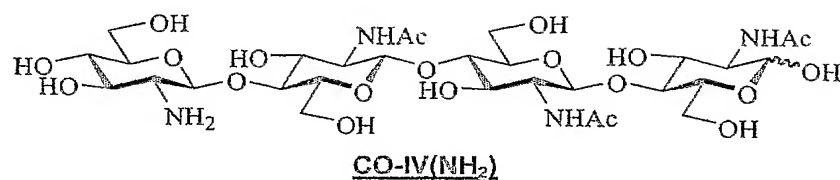
Dans ces conditions, on obtient l'analogue saturé 6 avec 32% de rendement (et 47% de conversion) et l'analogue présentant la triple liaison 7 avec 31% de rendement (et 70% de conversion). La pureté est également vérifiée par HPLC.

II-3.3. Couplage avec les chlorures de 2-(undéc-4Z-ényloxy)-benzoyle 31 et de 4-(undéc-4Z-ényloxy)-benzoyle 35

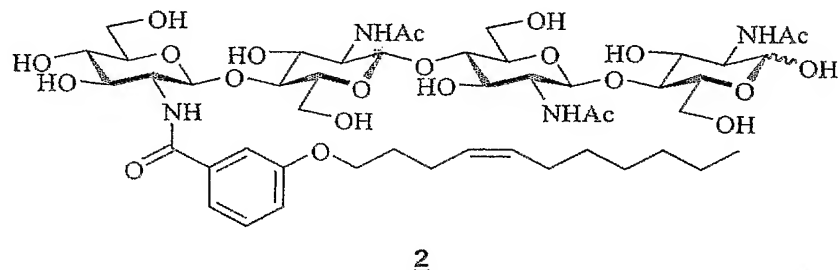
Pour ces deux analogues, en adoptant un protocole similaire, on obtient 48% de rendement pour le dérivé 8 substitué en ortho et 40% de rendement pour le dérivé 9 substitué en para. Pour les deux réactions, on a utilisé 4 équivalents de chlorure. La pureté est également vérifiée par HPLC.

89

II-4. N-acylation du tétramère non sulfaté CO-IV(NH₂) par le chlorure de 3-(undéc-4z-ényloxy)benzoyle 19



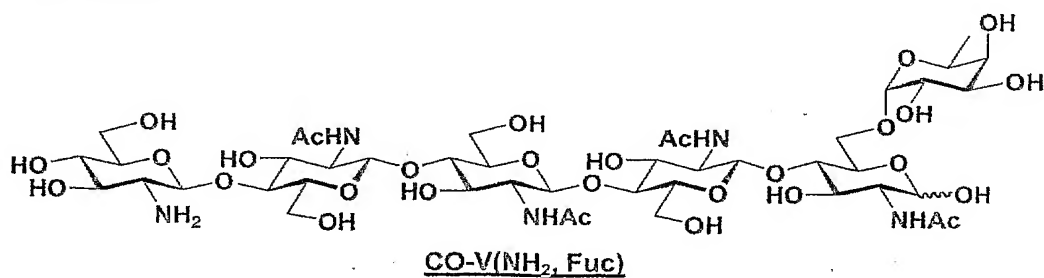
5



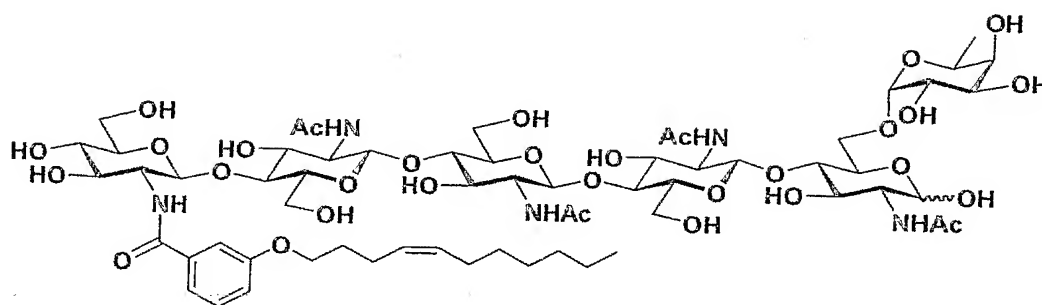
La réaction a été réalisée comme précédemment dans un mélange DMF-eau, dans lequel le produit de départ et le chlorure sont solubles. Afin de faciliter la purification finale, la réaction est effectuée en présence d'une résine Dowex basique (HCO₃⁻)

A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est dilué par un mélange acétonitrile / eau, et le composé attendu est purifié par filtration de la résine, passage sur résine Dowex acide (H⁺), concentration, et lavage du résidu solide par de l'acétate d'éthyle, puis de l'eau. On isole ainsi 22% du produit attendu 2.

II-5. *N*-acylation du pentamère fucosylé CO-V(NH₂, Fuc) par le chlorure de 3-(undec-4Z-enoxy)benzoyle 19



20

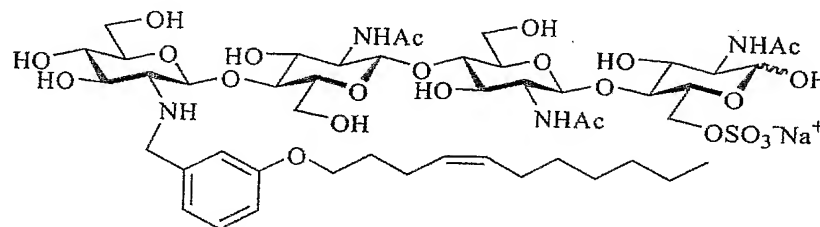
10

La réaction a été réalisée comme pour le produit précédent, dans un mélange DMF-eau, dans lequel le produit de départ et le chlorure sont solubles. Afin de faciliter la purification finale, la réaction est effectuée en présence d'une résine Dowex basique (HCO_3^-).

A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est dilué par un mélange acétonitrile / eau, et le composé attendu est purifié par filtration de la résine, passage sur résine Dowex acide (H^+), concentration, et lavage du résidu solide par de l'acétate d'éthyle, puis de l'eau. On isole ainsi 28% du produit attendu 10.

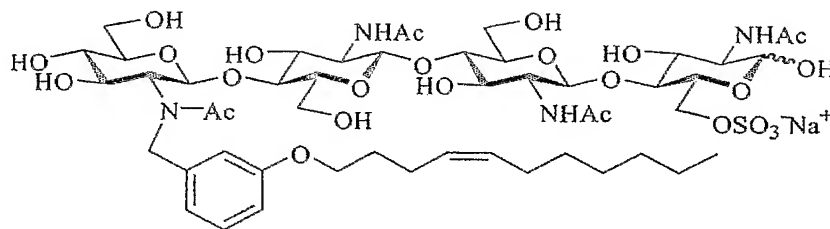
II-6. Alkylation réductrice du tétramère sulfaté par le 3-(undec-4Z-ényloxy)benzaldehyde

II-6.1. Alkylation du tétramère CO-IV(NH₂, S)

4

La réaction d'alkylation réductrice a été effectuée dans le DMF anhydre en présence de bromure de lithium. Avec 12 équivalents d'aldéhyde et 15 équivalents de cyanoborohydrure de sodium, on isole par chromatographie sur gel de silice après 24 heures, 71% du produit de couplage attendu 4.

II-6.2. N-Acétylation du produit de couplage issu de l'alkylation réductrice

5

La réaction est effectuée dans un mélange acétate d'éthyle-méthanol-eau par ajout d'anhydride acétique, en présence d'hydrogénocarbonate de sodium. Au bout de 12 heures, on élimine le produit de départ 4 par passage sur résine H⁺. Après purification sur silice, on isole le produit attendu 5 avec 77% de rendement. La pureté est vérifiée par HPLC.

II-7. TESTS D'ACTIVITE

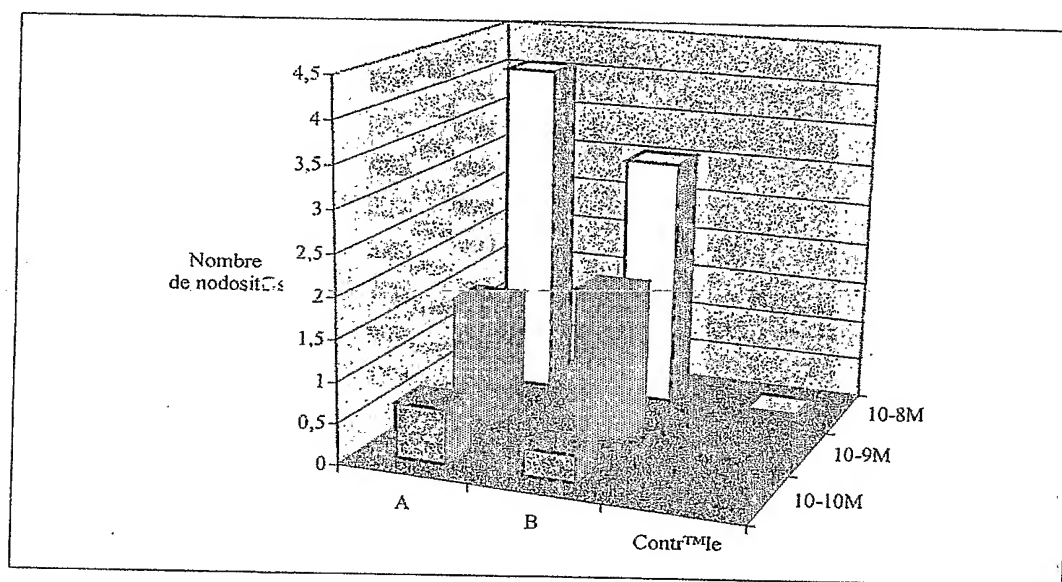
Les produits sulfatés sont testés sur la luzerne pour l'induction de la formation de nodosités racinaires et sur la légumineuse-modèle *Medicago truncatula* pour l'induction de l'expression d'un gène symbiotique codant pour une noduline précoce.

II-7.1. Tests de nodulation sur la luzerne

Des plantules de luzerne sont cultivées en conditions axéniques en tubes à essai sur un milieu gélosé pauvre en azote (Demont-Caulet et al., Plant Physiol., 120, 83-92, 1999). Des plantules non-traitées servent de témoin. Des solutions de facteurs Nod naturels ou de LCOs synthétiques sont ajoutées aux concentrations indiquées.

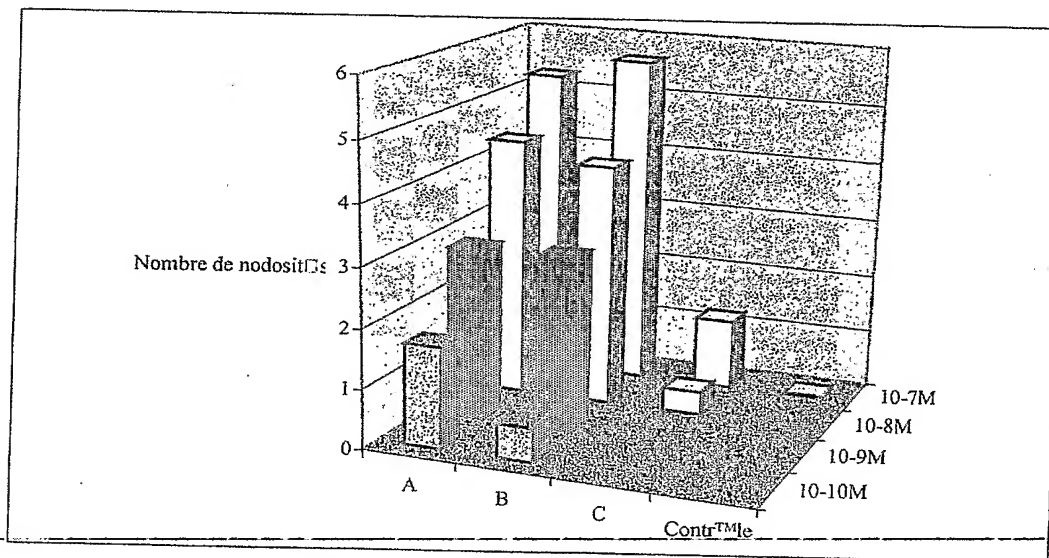
II-7.1.1 Résultats de tests de nodulation

Le dérivé benzamide 3 substitué en méta par la chaîne undéc-4Z-ényloxy présente une activité intéressante, activité analogue à celle du tétramère sulfaté 11 acylé par la chaîne en C16:1Δ9Z de référence.



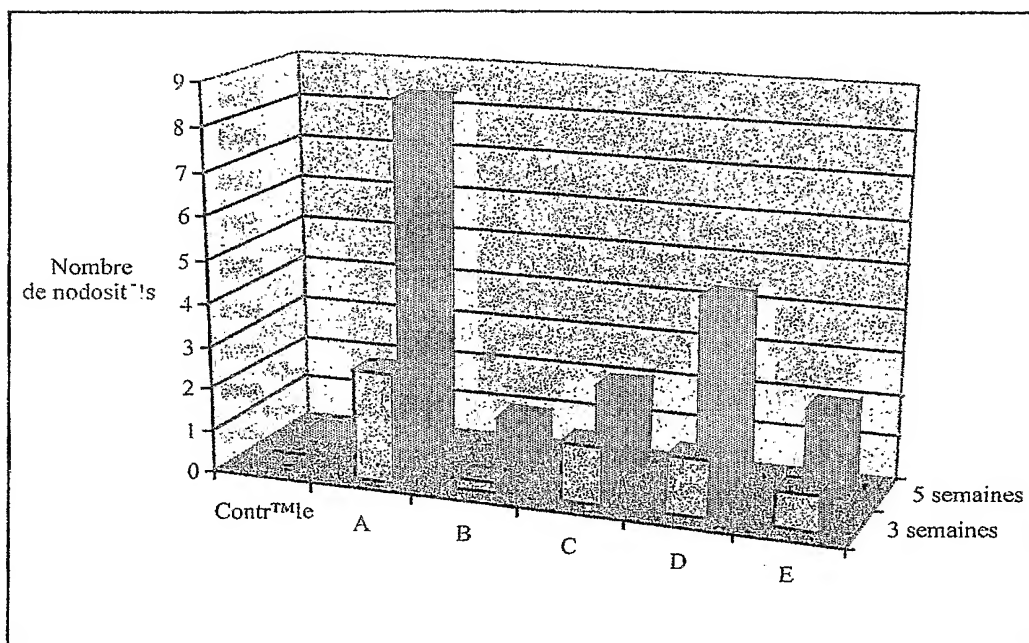
A : 11 ; B : 3 ; Contrôle : aucun LCO

- 5 Le dérivé benzylique 4 possède une activité modérée par rapport au dérivé benzamide 3.



A : 11 ; B : 3 ; C : 4 ; Contrôle : aucun LCO

- 10 Enfin, la *N*-acétylation du dérivé benzylique 4 conduit à une amélioration de la réponse, mais l'activité demeure moins importante que celle du dérivé benzamide 3.

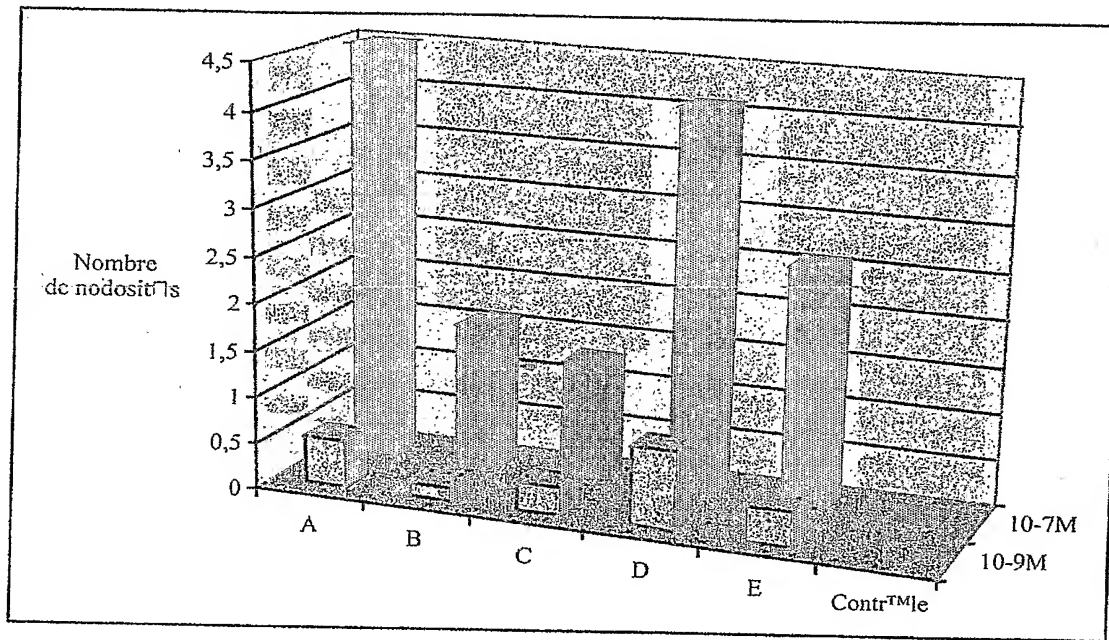


A : 3 à 10^{-7} M ; B : 4 à 10^{-7} M ; C : 5 à 10^{-7} M ; D : 11 à 10^{-7} M ;

E : 11 à 10^{-9} M ; Contrôle : aucun LCO

5 Ces résultats indiquent l'importance de la liaison amide. Les résultats obtenus avec ces dérivés benzamides confirment l'influence de la conjugaison amide-double liaison présente sur le composé naturel.

10 L'analogue benzamide 7 substitué en méta par la chaîne undéc-4-ynyloxy présente une activité comparable à celle du dérivé benzamide 3, tandis que le composé benzamide 6 substitué par la chaîne entièrement saturée présente une activité légèrement plus faible. Ces résultats indiquent qu'une insaturation en position 4 peut conduire à une augmentation de l'activité.



A : 3 ; B : 9 ; C : 8 ; D : 7 ; E : 6 ; Contrôle : aucun LCO

5 Les tests portant sur les dérivés benzamides 8 et 9 substitués en ortho et para par la chaîne undéc-4Z-ényloxy révèlent des analogues moins actifs que le dérivé benzamide 3 substitué en méta. La substitution en méta est donc préférée comme mème d'une insaturation de type trans.

II-7.2. Tests d'induction de noduline précoce

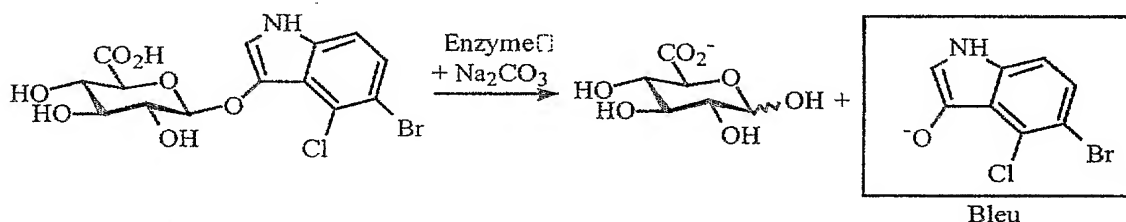
10 Ces tests sont réalisés pour déterminer si les LCOs synthétiques provoquent des réponses symbiotiques par activation de la même voie de transduction du signal que les facteurs Nod naturels. Les tests sont réalisés sur la légumineuse-modèle *Medicago truncatula*. L'activité du dérivé sulfaté benzamide 3, substitué en méta par la chaîne undéc-4Z-ényloxy, qui est le composé synthétique le plus actif avec le test de nodulation sur luzerne, va être étudiée sur des
 15 plantes « sauvages » et sur un mutant dans le gène *DMI1* qui est altéré dans la transduction du signal facteur Nod (Catoira et al. *Plant Cell*, 12, 1647-1665, 2000). Le composé qui sert de référence est le tétramère sulfaté 12 acylé par la chaîne en C16:2Δ2E,9Z, analogue du facteur Nod naturel. Le contrôle est la plante cultivée en l'absence de LCO.

20 II-7.2.1 Gène rapporteur

Il est en général difficile de déterminer la régulation de l'expression d'un gène particulier, lors d'un processus biologique, car la plupart des produits spécifiques de ces gènes ne sont pas détectables ou mesurables aisément. Pour pallier ce problème, on utilise une technique de
 25 fusion avec des « gènes rapporteurs », c'est-à-dire des gènes codant pour une protéine

facilement dosable. La fusion consiste à associer la séquence d'ADN contenant les régions régulatrices du gène que l'on souhaite étudier, avec la séquence d'ADN du gène rapporteur. L'ensemble est ensuite réintroduit dans la plante par transformation. Ainsi, si le gène cible est exprimé, le gène rapporteur l'est automatiquement. Il s'agit ensuite de doser la protéine du gène rapporteur.

Afin d'éviter une interaction négative avec l'activité de la plante, on utilise des gènes rapporteurs ne codant pour aucun enzyme normalement formé par les plantes. L'un des plus utilisés est la β -glucuronidase (GUS) d'*Escherichia coli*, hydrolase qui catalyse le clivage d'une grande variété de β -glucuronides. Comme substrat commercial de cet enzyme, on peut utiliser : X-Gluc (Sigma B-4782) : 5-bromo-4-chloro-3-indolyl glucuronide ; l'anion formé présente une coloration bleue.



II-7.2.2 *Enod11::GUSA*

Les gènes des légumineuses impliqués dans la nodulation peuvent être classés en deux grands types :

les gènes de noduline précoce (*ENOD*) qui sont activés dans les premiers jours de l'infection et de l'activation du processus de nodulation;

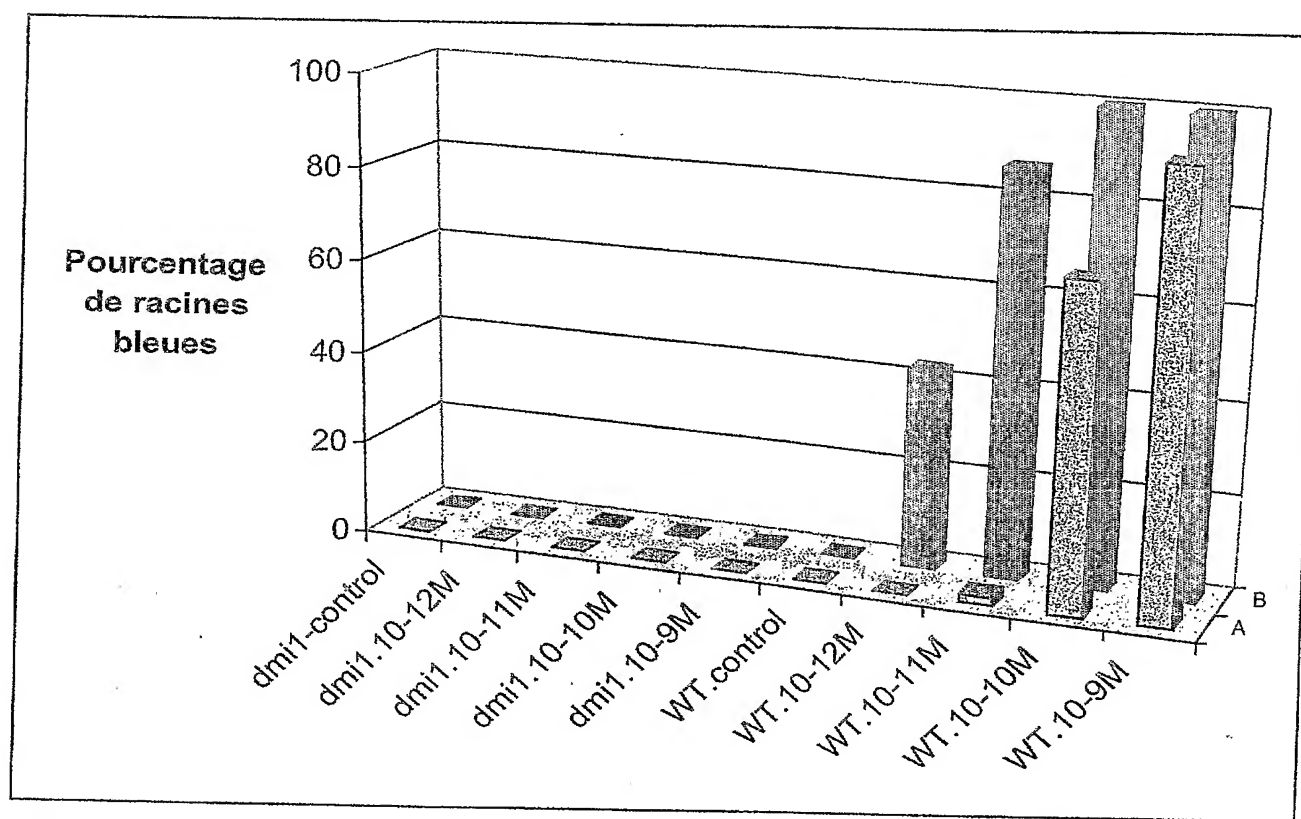
les gènes de noduline tardive qui ne sont activés que plusieurs jours après l'application des bactéries, et n'interviennent que pendant la période de maturation des nodosités.

Un nouveau gène de *Medicago truncatula*, *MtENOD11*, codant pour une RPRP (Repetitive proline-rich protein), et transcrit durant les premières étapes d'infection de la nodulation au niveau des racines et des tissus des nodosités a été identifié (Journet et al. *Mol. Plant-Microbe Interact.*, 14, 737-748, 2001). En utilisant la plante transgénique *Medicago truncatula* exprimant la fusion *MtENOD11::GUSA*, on est capable de déterminer si un analogue de facteur Nod ajouté dans le milieu de culture de la plante a induit la transcription du gène *ENOD11*.

Pour les tests de transcription d'*ENOD11*, on utilise un milieu Fahraeus comme pour les tests de nodulation, mais non gélosé. Les semis sont placés sur papier dans des poches contenant le milieu de culture. On compare les réponses de deux types de plantes transgéniques portant la fusion *MtENOD11::GUSA* : une plante « sauvage » Jemalong (WT) et une plante portant une

mutation dans le gène *DMI1*, incapable de transduire le signal facteur Nod. On laisse les plantes se développer pendant 5 jours, puis on traite les plantules avec différentes concentrations de LCO. Après 6 heures, on prélève les plantules que l'on place en milieu aqueux, contenant du X-Gluc pendant 1 à 2 heures. On dénombre alors le nombre de racines donnant une réponse caractéristique bleue.

Ce test est relativement sensible, si bien que l'on peut travailler à des concentrations de LCO plus faibles que pour les tests de nodulation.



10

A : 3 ; B : 12 ; Contrôle : aucun LCO

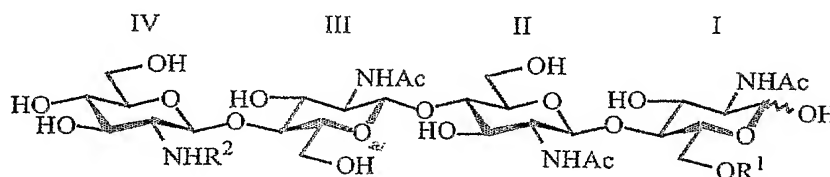
On constate que le dérivé benzamide 3 est à peu près 10 fois moins actif que le composé de référence, le tétramère acylé 12. D'autre part, comme pour le composé de référence 12, le dérivé benzamide 3 ne provoque pas de réponse chez les plantes portant la mutation *DMI1*. On peut donc conclure que le composé de synthèse de type benzamide active la transcription du gène *ENOD11* par la même voie de transduction que celle activée par les facteurs Nod naturels.

20

III EXEMPLES

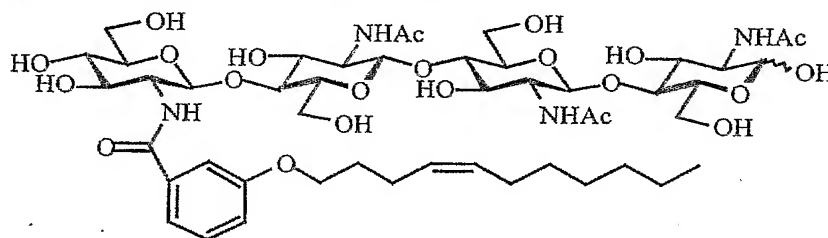
Pour les dérivés aromatiques, on numérote le cycle conformément à la nomenclature officielle.
 Pour la description des spectres RMN pour les CO et LCO, on numérote les sucres en commençant par l'extrémité réductrice :

5



Sur chaque sucre, on adopte la numérotation conventionnelle.

2-acétamido-4-O-{2-acétamido-4-O-[2-acétamido-2-désoxy-4-O-(2-désoxy-2-(N-3-(undéc-
 10 4Z-ényloxy)benzoyl)-amino-β-D-glucopyranosyl]-β-D-glucopyranosyl]-2-désoxy-β-D-glucopyranosyl}-2-désoxy-D-glucopyranose (2)



7,2 mg de **CO-IV(NH₂)** sont dissous dans 200 μL d'eau et 500 μL de DMF, puis on chauffe à
 15 40°C. On ajoute ensuite 36 mg de résine Dowex 1x2-100 (HCO₃⁻) puis 160 μL d'une solution de **19** dans le THF distillé (26 μmol). On additionne en 3 fois en 48 heures 108 mg de résine HCO₃⁻ et 480 μL de la solution de **19** dans le THF distillé (78 μmol). Le milieu réactionnel est dilué avec 3 mL du mélange acétonitrile / eau : 1/1, on prélève le milieu réactionnel en laissant la résine, puis on filtre sur coton pour retenir les billes de résines entraînées. Les filtrats sont
 20 passés sur une résine Dowex 50x8-100 (H⁺) puis concentrés, on réalise ensuite un lavage du résidu solide avec de l'acétate d'éthyle, puis de l'eau. On obtient 2 mg d'une poudre blanche, soit un rendement de 22 %.

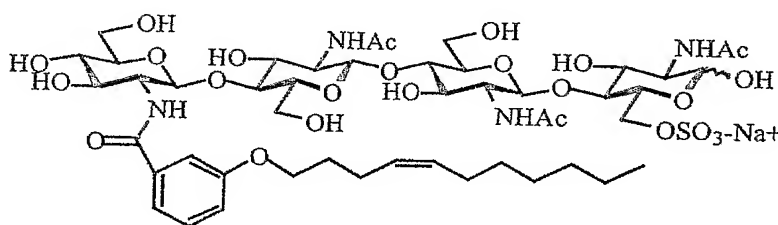
25 RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆/D₂O 20/1) δ (ppm) :
 7.40 – 7.31 (m, 3H, ArH-2, ArH-6 et ArH-5), 7.04 (m, 1H, ArH-4), 5.41-5.35 (m, 2H, CH=CH),
 4.87 (d, 0.7H, J_{1,2} = 2.3 Hz, H-1α^I), 4.52 (d, 1H, J = 8.3 Hz, H-1β^{IV}), 4.42 (d, 0.3H, J = 8.0 Hz, H-1β^I), 4.33 (2d, 2H, J = 8.3Hz, H-1β^{II-III}), 3.98 (t, 2H, J = 6.0 Hz, ArOCH₂-CH₂), 3.78 – 3.05 (m, 24H, autres H sucres), 2.16 (dt, 2H, J = 5.8 et J = 6.7 Hz, CH₂-CH=CH), 1.97 (dt, 2H, J = 6.0 et

$J = 6.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$), 1.81 / 1.81 / 1.79 (3s, 9H, 3 COCH_3), 1.80 – 1.72 (m, 2H, $\text{ArOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.28 – 1.13 (m, 8H, 4 CH_2), 0.81 (t, 3H, CH_3 , $J = 6.5$ Hz).

Spectre de masse :

5 Ionisation électrospray (ESI) positif $m/z = 1183,5$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$

2-acétamido-4-O-[2-acétamido-4-O-[2-acétamido-2-désoxy-4-O-(2-désoxy-2-(N-3-(undéc-4Z-ényloxy)benzoyl)-amino-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosyl]-2-désoxy-β-D-glucopyranosyl]-2-désoxy-6-O-sulfo-D-glucopyranose, sel de sodium (3)



10 15 mg de **CO-IV(NH₂,S)** (17 μmol) sont dissous dans 100 μL d'eau et 250 μL de DMF. On additionne ensuite 3 mg d'hydrogénocarbonate de sodium (34 μmol) puis 20 μL d'une solution de **19** dans le THF à 0,25 g/mL (16,4 μmol). Le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C et on additionne en 6 fois en 18 heures 100 μL de la solution de 48 et 10 mg d'hydrogénocarbonate de sodium. Après concentration, on purifie le résidu en le déposant dans dichlorométhane(DCM)-méthanol (5/1) sur une colonne de silice, en le diluant fortement, afin d'éliminer la chaîne lipidique. Puis l'élution est réalisée à A/M/E (Acétate d'éthyle - Méthanol - Eau, 7/2/1). On isole ainsi 6,5 mg de solide blanc, soit un rendement de 33%.

20 RMN ¹H (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm) :

7.48 et 7.41 (m, 2 H, ArH-2 et ArH-6), 7.36 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,6}$ 7.7 Hz et $J_{5,4}$ 8.1 Hz), 7.07 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2} \approx J_{4,6}$ 1.4 Hz), 5.41 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.03 (d, 0.8 H, H-1α', $J_{1\alpha',2}$ 3.2 Hz), 4.68-4.59-4.50 (3 d, 3 H, H-1β^{II,III,IV}, $J_{1\beta,2}$ 8.4 Hz, 8.5 Hz et 8.7 Hz), 4.56 (d, 0.2 H, H-1β', $J_{1\beta,2}$ 7.7 Hz), 4.25-3.30 (m, 26 H, CH_2-OAr , autres H des sucres), 2.25 (td, 2 H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$, J 6.7 Hz et J 6.2 Hz), 2.10-1.90 (m, 11 H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ et 3 CH_3CO), 1.83 (tt, 2 H, $\text{ArO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, J 6.7 Hz), 1.35-1.20 (m, 8 H, 4 CH_2), 0.88 (m, 3 H, CH_3)

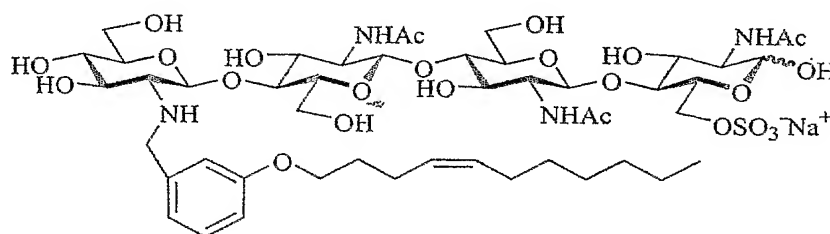
Spectre de masse :

30 ESI négatif $m/z = 1139,4$ $[\text{M}-\text{Na}]^-$

UV : 289 nm

Fluorescence : λ_{ex} : 289 nm ; λ_{em} : 345 nm

2-acétamido-4-O-[2-acétamido-4-O-[2-acétamido-2-désoxy-4-O-(2-désoxy-2-(*N*-3-(undéc-4Z-ényloxy)benzyl)-amino- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl]-2-désoxy- β -D-glucopyranosyl]-2-désoxy-6-O-sulfo-D-glucopyranose, sel de sodium (**4**)



11 mg de **CO-IV(NH₂,S)** (12 μ mol) sont dissous dans 0,5 mL de DMF auxquels on ajoute 12 mg de bromure de lithium. On ajoute 2 mg de cyanoborohydrure de sodium (32 μ mol) et 100 μ L d'une solution de **17** dans le THF à 73 mg/mL (26 μ mol). Le milieu réactionnel est chauffé à 40 °C pendant 4 heures. Toutes les 2 heures, on ajoute 2 équivalents d'aldéhyde et 2,5 équivalents de cyanoborohydrure de sodium, soit au total 12 équivalents d'aldéhyde et 15 équivalents de cyanoborohydrure de sodium. Bien que la conversion ne soit pas totale, on arrête la réaction par destruction de l'excès de cyanoborohydrure de sodium par de l'acide chlorhydrique 0,5 N. Quand le dégagement gazeux est terminé, on dilue le milieu dans l'eau et on lyophilise. On reprend à l'eau, on ajoute 5 mg d'hydrogénocarbonate de sodium (59 μ mol) pour revenir à pH basique, puis on coévapore 2 fois au méthanol. Le solide blanc résiduel est déposé dans DCM-méthanol (5/1) sur une colonne de silice, en le diluant fortement, afin d'éliminer la chaîne lipidique. Puis l'élution est réalisée à A/M/E (5/2/1) puis (4/1/1). On isole ainsi 10 mg d'aiguilles blanches, soit un rendement de 71%.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (ppm) :

7.31 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{4,5}$ 8.2 Hz et $J_{5,6}$ 7.8 Hz), 7.02 (m, 2 H, ArH-2 et ArH-6), 6.90 (dd, 1 H, ArH-4, $J_{4,6}$ 2.3 Hz), 5.51 (m, 2 H, CH=CH), 5.08 (d, 0.8H, H-1 α ^I, $J_{1\alpha,2}$ 3.1 Hz), 4.67 (m, 2.2 H, H-1 β ^{I,II,III}), 4.47 (d, 1 H, H-1 β ^{IV}, $J_{1\beta,2}$ 8.0 Hz), 4.06 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Hz), 3.94 (s, 2 H, NH-CH₂-Ar), 4.25 – 3.45 (m, 23 H, autres H des sucres), 2.45 (dd, 1 H, H₂^{IV}, $J_{1\beta,2} \approx J_{2,3}$ 8.8 Hz), 2.31-2.12 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 2.07-2.04-2.01 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1.89 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6.9 Hz), 1.45-1.25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.97 (t, 3 H, CH₃, J 6.8 Hz)

RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-CD₃OD (2/1)) δ (ppm) :

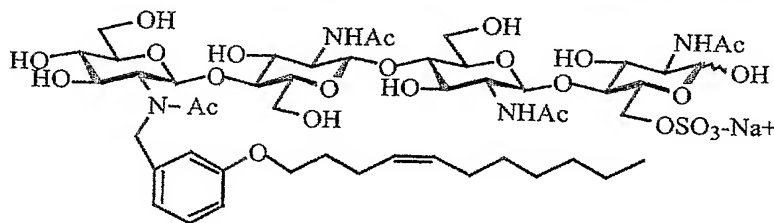
172 (3 CH_3CO), 160 (ArC-3), 132-131-130 (ArC-1 , ArC-5 , CH=CH), 122 (ArC-6), 115 (ArC-2 , ArC-4), 105 ($\text{C-1}\beta^{\text{II,III,IV}}$), 98 ($\text{C-1}\beta^{\text{I}}$), 92 ($\text{C-1}\alpha^{\text{I}}$), 82 – 53 (21 C des sucres et $\text{Ar-CH}_2\text{-NH}$), 68 ($\text{CH}_2\text{-OAr}$), 33-23 (10 CH_2 et 3 CH_3CO), 14 (CH_3)

5

Spectre de masse :

ESI négatif $m/z = 1125,4$ $[\text{M-Na}]^-$

- 10 **2-acétamido-4-O-[2-acétamido-4-O-[2-acétamido-2-désoxy-4-O-(2-désoxy-2-(N-3-(undéc-4Z-ényloxy)-benzyl)-acétamido- β -D-glucopyranosyl]- β -D-glucopyranosyl]-2-désoxy- β -D-glucopyranosyl]-2-désoxy-6-O-sulfo-D-glucopyranose, sel de sodium (5)**



- 15 A une solution de 13 mg de **4** (11 μmol) dans 0,3 mL de A/M/E (1/1/1), on ajoute 20 mg d'hydrogénocarbonate de sodium et de 15 μL d'anhydride acétique. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 12 heures. Après concentration, on reprend l'huile résiduelle à A/M/E (1/1/1) et on ajoute de la résine Dowex 50x8-100 H^+ . On filtre, et on ajoute de la résine amberlite IR120 Na^+ au filtrat. Après filtration et concentration, on purifie le produit
- 20 par chromatographie dans A/M/E (4/1/1). On isole ainsi 10 mg de solide blanc, soit un rendement de 77%.

RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-CD}_3\text{OD}$ (2/1)) δ (ppm) :

- 7.25-7.18 (2 t, 1 H, ArH-5 , $J_{5,4}$ 7.8 Hz et $J_{5,6}$ 7.9 Hz), 7.10-6.85 (m, 2 H, ArH-2 et ArH-6), 6.82-6.75 (2 d, 1 H, ArH-4), 5.40 (m, 2 H, CH=CH), 5.06 (d, 0.6 H, $\text{H-1}\alpha^{\text{I}}$, $J_{1\alpha,2}$ 3.4 Hz), 4.75-4.35 (m, 3.4 H, $\text{H-1}\beta^{\text{II,III,IV}}$), 4.30-4.05 (m, 2 H, H-6a,b^{I}), 4.00 – 3.30 (m, 25 H, autres H des sucres et $\text{CH}_2\text{-OAr}$), 3.80 (s, 2 H, $\text{NAC-CH}_2\text{-Ar}$), 2.90 (m, 1 H, H-2^{IV}), 2.23-2.03 (2 m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$), 1.99-1.90 (m, 12 H, CH_3CO), 1.80 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}$, J 6.9 Hz), 1.35-1.20 (m, 8 H, 4 CH_2), 0.87 (m, 3 H, CH_3)

30

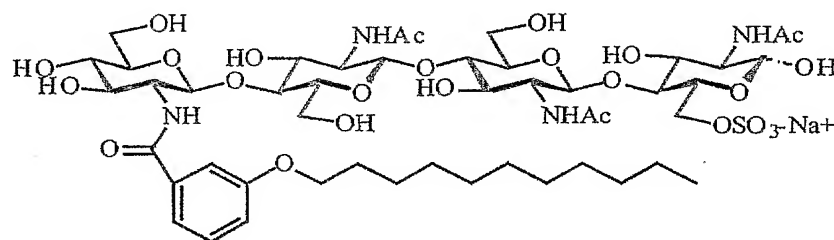
RMN ^{13}C (50 MHz, $\text{DMSO-CD}_3\text{OD}$ (2/1)) δ (ppm) : 176 (CH_3CON), 174-173-173 (3 CH_3CO), 161 (ArC-3), 141 (ArC-1), 132-130-129-127 (ArC-2 , ArC-4 , ArC-5 , ArC-6 , CH=CH), 103 (3 $\text{C-1}\beta^{\text{II,III,IV}}$),

100 ($\underline{\text{C}}\text{-}1\beta^1$), 92 ($\underline{\text{C}}\text{-}1\alpha^1$), 82 – 50 (24 C des sucres, $\text{Ar-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-NH}$ et $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OAr}$), 33-23 (10 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ et 3 $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CO}$), 14 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

5 Spectre de masse :ESI négatif $m/z = 1067,4$ $[\text{M-Na}]^-$

2-acétamido-4-O-{2-acétamido-4-O-[2-acétamido-2-désoxy-4-O-(2-désoxy-2-(N-3-(undécanyloxy)benzoyl)-amino- β -D-glucopyranosyl)-2-désoxy- β -D-glucopyranosyl]- β -D-glucopyranosyl)-2-désoxy-6-O-sulfo-D-glucopyranose, sel de sodium (6)

10



15 mg de CO-IV(NH₂,S) (17 μmol) sont dissous dans 100 μL d'eau et 250 μL de DMF. On additionne ensuite 6 mg d'hydrogencarbonate de sodium (71 μmol) puis 25 μL d'une solution de 23 dans le THF à 210 mg/mL (17 μmol). Le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C et on additionne en 8 fois en 24 heures 200 μL de la solution de chlorure et 16 mg d'hydrogencarbonate de sodium. Après concentration, on purifie le résidu en le déposant dans DCM-méthanol (5/1) sur une colonne de silice, en le diluant fortement, afin d'éliminer la chaîne lipidique. Puis l'élution est réalisée à A/M/E (4/1/1). On isole ainsi 6,3 mg de solide blanc, soit un rendement de 32%.

20

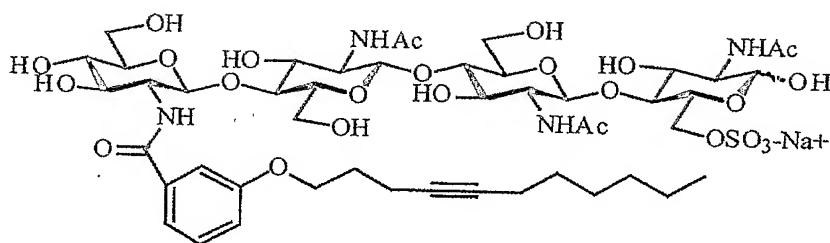
RMN ^1H (400 MHz, DMSO- CD_3OD (1/3)) δ (ppm) : 7.44 (m, 2 H, $\text{ArH-}2$ et $\text{ArH-}6$), 7.39 (dd, 1 H, $\text{ArH-}5$, $J_{5,4} \approx J_{5,6}$ 7.9 Hz), 7.10 (ddd, 1 H, $\text{ArH-}4$, $J_{4,6} \approx J_{4,2}$ 2.1 Hz), 5.05 (d, 0.7 H, $\text{H-}1\alpha^1$, $J_{1\alpha,2}$ 3.0 Hz), 4.70-4.40 (m, 3.3 H, $\text{H-}1\beta^{\text{I,II,III,IV}}$), 4.22 (m, 1 H, $\text{H-}6a^1$), 4.10-3.20 (m, 24 H, $\text{CH}_2\text{-OAr}$ et autres H du sucre), 2.03-1.99-1.96 (3 s, 9 H, CH_3CO), 1.80 (m, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.35-1.25 (m, 8 H, 4 CH_2), 0.92 (t, 3 H, CH_3 , J 6.5 Hz)

25

Spectre de masse :ESI négatif $m/z = 1141,5$ $[\text{M-Na}]^-$

2-acétamido-4-O-{2-acétamido-4-O-[2-acétamido-2-désoxy-4-O-(2-désoxy-2-(N-3-(undéc-4Z-ynyloxy)benzoyl)-amino- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl]-2-désoxy- β -D-glucopyranosyl)-2-désoxy-6-O-sulfo-D-glucopyranose, sel de sodium (7)

30



14 mg de CO-IV(NH₂,S) (16 μ mol) sont dissous dans 100 μ L d'eau et 250 μ L de DMF. On additionne ensuite 5 mg d'hydrogénocarbonate de sodium (60 μ mol) puis 25 μ L d'une solution de 27 dans le THF à 190 mg/mL (16 μ mol). Le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C et on additionne en 8 fois en 24 heures 200 μ L de la solution de chlorure et 16 mg d'hydrogénocarbonate de sodium. Après concentration, on purifie le résidu en le déposant dans DCM-méthanol (5/1) sur une colonne de silice, en le diluant fortement, afin d'éliminer la chaîne lipidique. Puis l'élution est réalisée à A/M/E (4/1/1). On isole ainsi 5,7 mg de produit attendu sous forme d'un solide blanc, soit un rendement de 31%.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm) : 7.43 (m, 2 H, ArH-2 et ArH-6), 7.37 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8.1 Hz et $J_{5,6}$ 8.0 Hz), 7.10 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2} \approx J_{4,6}$ 2.0 Hz), 5.04 (d, 0.7 H, H-1 α ^I, $J_{1\alpha,2}$ 3.3 Hz), 4.65-4.59 (2 d, 2 H, H-1 $\beta^{II,III}$, $J_{1\beta,2}$ 8.4 Hz et $J_{1\beta,2}$ 8.5 Hz), 4.54 (d, 0.3 H, H-1 β^I , $J_{1\beta,2}$ 7.9 Hz), 4.49 (d, 1 H, H-1 β^{IV} , $J_{1\beta,2}$ 8.7 Hz), 4.23 (dd, 1 H, H-6a^I, $J_{6a,6b}$ 11.1 Hz et $J_{6a,5}$ 3.7 Hz), 4.12 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.2 Hz), 4.10-3.40 (m, 21 H, autres H des sucres), 2.35-2.13 (2 m, 4 H, CH₂-C \equiv C-CH₂), 2.02-1.98-1.96 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1.92 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1.45-1.25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.88 (t, 3 H, CH₃, J 6.7 Hz)

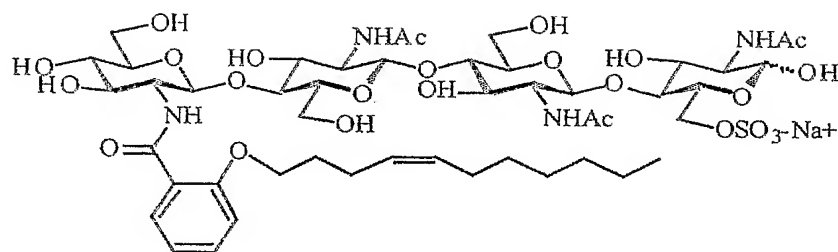
RMN ¹³C (62.5 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm) :

173 (3 CH₃CO), 170 (NCOAr), 158 (ArC-3), 137 (ArC-1), 131 (ArC-5), 121 (ArC-6), 119 (ArC-4), 115 (ArC-2), 103 (C-1 $\beta^{II,III,IV}$), 96 (C-1 β^I), 92 (C-1 α^I), 82 – 50 (20 C des sucres, C \equiv C et CH₂-OAr), 33-16 (7 CH₂ et 3 CH₃CO), 15 (CH₃)

Spectre de masse :

ESI négatif m/z = 1137,1 [M-Na]⁻

2-acétamido-4-O-{2-acétamido-4-O-[2-acétamido-2-désoxy-4-O-(2-désoxy-2-(N-2-(undéc-4Z-ényloxy)benzoyl)-amino-β-D-glucopyranosyl)]-2-désoxy-β-D-glucopyranosyl]-2-désoxy-6-O-sulfo-β-D-glucopyranose, sel de sodium (8)



10 mg de CO-IV(NH₂,S) (11 μ mol) sont dissous dans 100 μ L d'eau et 250 μ L de DMF. On additionne ensuite 2 mg d'hydrogénocarbonate de sodium (24 μ mol) puis 15 μ L d'une solution
 5 de 31 dans le THF à 115 mg/mL (6 μ mol). Le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C et on additionne en 7 fois en 18 heures 105 μ L de la solution de chlorure et 6 mg d'hydrogénocarbonate de sodium. Après concentration, on purifie le résidu en le déposant dans DCM-méthanol (5/1) sur une colonne de silice, en le diluant fortement, afin d'éliminer la chaîne lipidique. Puis l'élution est réalisée à A/M/E (9/2/1). On isole ainsi 6,2 mg de solide blanc, soit
 10 un rendement de 48% (mais une conversion de 50% uniquement).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm) :

7.99 (dd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7.5 Hz et $J_{6,4}$ 1.8 Hz), 7.55 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,3}$ 8.3 Hz et $J_{4,5}$ 7.8 Hz), 7.20 (d, 1 H, ArH-3), 7.10 (dd, 1H, ArH-5), 5.52 (m, 2 H, CH=CH), 5.06 (d, 0.7 H, H-1 α^I , $J_{1\alpha,2}$ 3.0 Hz), 4.70-4.60-4.53 (4 d superposés, 3.6 H, H-1 $\beta^{I,II,III,IV}$), 4.20-3.40 (m, 25 H, autres H des sucres et CH₂-OAr), 2.33-2.11 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 2.03-2.01-2.00 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 2.05 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1.50-1.20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.94 (t, 3 H, CH₃, J 6.8 Hz)

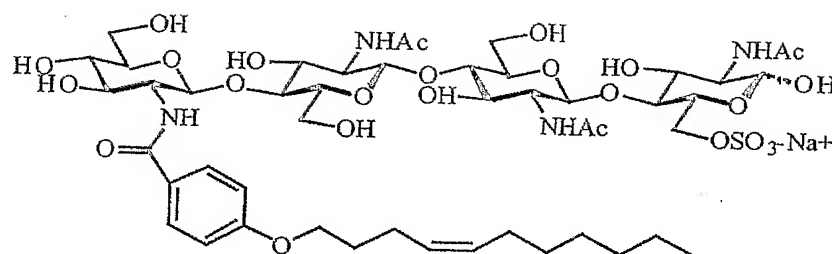
RMN ¹³C (62.5 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm) :

172 (3 CH₃CO), 171 (NCOAr), 158 (ArC-1), 133 (ArC-4, CH=CH), 129 (ArC-6), 122 (ArC-5), 114 (ArC-3), 103 (C-1 $\beta^{II,III,IV}$), 96 (C-1 β^I), 92 (C-1 α^I), 82-50 (tous les autres C des sucres et CH₂OAr), 33-24 (7 CH₂ et 3 CH₃CO), 15 (CH₃)

Spectre de masse :

ESI négatif m/z = 1139,5 [M-Na]⁻

2-acétamido-4-O-[2-acétamido-4-O-[2-acétamido-2-désoxy-4-O-(2-désoxy-2-(N-4-(undéc-
 4Z-ényloxy)benzoyl)-amino- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl]-2-désoxy- β -D-
 glucopyranosyl]-2-désoxy-6-O-sulfo-D-glucopyranose, sel de sodium (9)



10 mg de CO-IV(NH₂,S) (11 μ mol) sont dissous dans 100 μ L d'eau et 250 μ L de DMF. On additionne ensuite 2 mg d'hydrogénocarbonate de sodium (24 μ mol) puis 15 μ L d'une solution de 35 dans le THF à 115 mg/mL (6 μ mol). Le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C et on additionne en 7 fois en 17 heures 105 μ L de la solution de chlorure et 6 mg d'hydrogénocarbonate de sodium. Après concentration, on purifie le résidu en le déposant dans DCM-méthanol (5/1) sur une colonne de silice, en le diluant fortement, afin d'éliminer la chaîne lipidique. Puis l'élution est réalisée à A/M/E (9/2/1). On isole ainsi 5,2 mg de solide blanc, soit un rendement de 40% (mais une conversion de 60% uniquement).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm) :

7.89 (d, 2 H, ArH-2 et ArH-6, $J_{2,3} \approx J_{6,5}$ 8.8 Hz), 7.04 (d, 2 H, ArH-3 et ArH-5), 5.48 (m, 2 H, CH=CH), 5.05 (d, 0.6 H, H-1 α ^I, $J_{1\alpha,2}$ 3.1 Hz), 4.69-4.55-4.50 (4 d superposés, 3.6 H, H-1 β ^{I,II,III,IV}), 4.30-3.40 (m, 23 H, autres H des sucres), 4.10 (t, CH₂-OAr, J 6.3 Hz), 2.28-2.09 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 2.02-1.99-1.97 (3 s, 9 H, 3 CH₃CO), 1.89 (m, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂), 1.45-1.25 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.93 (t, 3 H, CH₃, J 7.0 Hz)

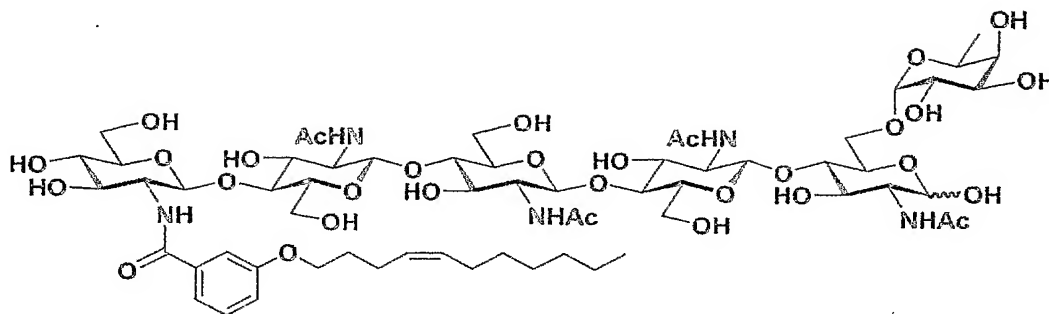
RMN ¹³C (62.5 MHz, DMSO-CD₃OD (1/2)) δ (ppm) :

172 (3 CH₃CO), 169 (NCOAr), 163 (ArC-1), 132-130-129 (ArC-2, ArC-6, CH=CH), 115 (ArC-3, ArC-5), 103 (C-1 β ^{II,III,IV}), 97 (C-1 β ^I), 92 (C-1 α ^I), 83-50 (tous les autres C des sucres et CH₂OAr), 33-23 (7 CH₂ et 3 CH₃CO), 15 (CH₃)

Spectre de masse :

ESI négatif $m/z = 1139,5$ [M-Na]⁻

2-acétamido-4-O-[2-acétamido-4-O-[2-acétamido-4-O-[2-acétamido-2-désoxy-4-O-(2-désoxy-2-(N-3-(undéc-4Z-ényloxy)benzoyl)-amino- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl]-2-désoxy- β -D-glucopyranosyl]-2-désoxy- β -D-glucopyranosyl]-2-désoxy-6-O-(α -L-fucopyranosyl)-D-glucopyranose (10)

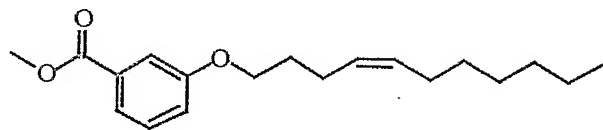


Le pentamère fucosylé CO-V(NH₂, Fuc) (7.3 mg, 6.4 μ mol) est dissous dans H₂O (140 μ L), puis on ajoute du DMF (350 μ L) et le mélange est porté à 30°C. On ajoute alors de la résine Dowex 1x2-100 (HCO₃⁻) suivie d'une solution (THF, 110 μ L) du chlorure d'acide 19 (6 mg). La réaction est agitée pendant 24 h, au cours desquelles 3 autres ajouts de résine et de solution de chlorure d'acide sont effectués. Le milieu réactionnel est ensuite dilué dans H₂O/CH₃CN (1/1, 2mL), chauffé à 56°C, puis le surnageant est filtré sur coton. Les billes de résine et les parois du ballon sont extraites plusieurs fois à 56°C avec H₂O/CH₃CN (4/1, 7/3, 3/2, 1/1, 2/3, 3/7 et 1/4, 2 mL chaque). Les différentes fractions sont passées sur une résine Dowex 50x8-100 (H⁺), puis réunies et concentrées. Le résidu est lavé successivement avec AcOEt (3 x 1mL), puis H₂O (3 x 1mL), puis re-dissous dans H₂O/CH₃CN (1/1, 10 mL) par chauffage à 56°C, puis par sonication. La solution est ensuite lyophilisée, et le produit attendu est obtenu sous forme d'une poudre blanche (2.5 mg, 28%).

Le produit de départ retenu sur la résine acide est ensuite élué (2.3 mg, 31%) à l'aide d'une solution d'ammoniaque (H₂O, 2%).

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆/D₂O 20/1) δ (ppm) :

7.43 – 7.30 (m, 3 H, ArH-2, ArH-6 et ArH-5); 7.05 (m, 1 H, ArH-4); 5.45 – 5.32 (m, 2 H, CH=CH); 4.84 (d, 0.8H, $J_{1,2} = 1.9$ Hz, H-1 α^1); 4.66 (d, 0.8H, $J_{1,2} < 1.0$ Hz, H-1Fuc-GlcNAc α), 4.65 (d, 0.2H, $J_{1,2} < 1.0$ Hz, H-1Fuc-GlcNAc β), 4.52 (d, H, $J = 8.5$ Hz, H-1 β^{IV}), 4.45 / 4.35 / 4.33 (4d, 4H, $J = 8.5$ Hz, H-1 β^{HV}), 4.42 (d, 0.2H, $J = 7.0$ Hz, H-1 β^1); 3.99 (t, 2H, $J = 6.1$ Hz, ArOCH₂-CH₂), 3.88 (dt, 1H, H-5Fuc), 3.78 – 3.05 (m, 33H, autres H sucres), 2.17 (dt, 2H, $J = 6.0$ et $J = 6.8$ Hz, CH₂-CH=CH), 1.99 (dt, 2H, $J = 5.9$ et $J = 6.2$ Hz, CH=CH-CH₂), 1.82 / 1.81 / 1.81 / 1.79 (4s, 12H, 4 COCH₃), 1.80 – 1.72 (m, 2 H, ArOCH₂-CH₂), 1.31 – 1.15 (m, 8 H, 4 CH₂), 1.08 (d, 0.6H, $J_{5,6} = 6.9$ Hz, H-6Fuc-GlcNAc β), 1.05 (d, 2.4H, $J_{5,6} = 6.5$ Hz, H-6Fuc-GlcNAc α), 0.82 (t, 3 H, CH₃, $J = 6.5$ Hz).

3-(undéc-4Z-ényloxy)benzoate de méthyle (15)

5 A 1,7 g de 13 (6,07 mmol) dans le DMF anhydre (20 mL), on ajoute 850 mg de 14 (6,15 mmol) et 900 mg de K_2CO_3 (6,51 mmol). Après 4 heures de réaction à 90°C, le milieu réactionnel est concentré, repris au DCM puis lavé à l'eau. On obtient 1,87 g d'une huile jaune, qui est chromatographiée sur gel de silice dans pentane-acétate d'éthyle (50/1). On isole 1,37 g d'une

10

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) :

7.60 (ddd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 8.0 Hz et $J_{6,4} \approx J_{6,2}$ 0.5 Hz), 7.52 (dd, 1 H, ArH-2, $J_{2,4}$ 3.0 Hz), 7.31 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8.0 Hz), 7.07 (ddd, 1 H, ArH-4), 5.38 (m, 2 H, CH=CH), 3.98 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Hz), 3.89 (s, 3 H, OCH₃), 2.22-1.99 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.83 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6.8 Hz), 1.55-1.20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.84 (t, 3 H, CH₃, J 7.5 Hz)

15

RMN ^{13}C (62.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) :

131-129-128 (C-5, CH=CH), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 66 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-22 (7 CH₂), 14 (CH₃)

20

Spectre de masse :

ESI positif $m/z = 327,2$ [M + Na]⁺

Haute Res. Calc. pour $C_{19}H_{28}O_3Na$: 327,193614, Trouv. : 327,193200

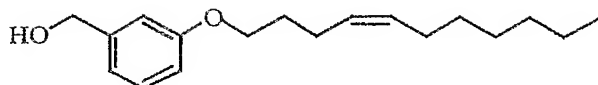
25 Analyse élémentaire :

	Calc.	Trouv.
C	74,96	74,68
H	9,27	9,37
O	15,77	15,79

30

Infra-rouge (cm^{-1}) : 2970-2950-2927-2858-1726-1586-1446-1288-1228-756

Alcool 3-(undéc-4Z-ényloxy)benzylique (16)



A 140 mg de **15** (460 μ mol) dans l'éther (3 mL), on ajoute, à 0°C, 35 mg d'hydruure d'aluminium et de lithium (922 μ mol). Après 1 heure 30 de réaction, le milieu réactionnel est dilué à l'éther et hydrolysé par deux gouttes d'eau. Après filtration sur célite, séchage sur Na₂SO₄ et concentration, on isole 127 mg d'une huile incolore soit 99% de rendement.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :

7.18 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,6}$ 8.0 Hz et $J_{5,4}$ 8.3 Hz), 6.84 (m, 2 H, ArH-2 et ArH-4), 6.75 (dd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2}$ 2.9 Hz), 5.32 (m, 2 H, CH=CH), 4.58 (s, 2 H, CH₂OH), 3.89 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Hz), 2.16-1.95 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.76 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6.8 Hz), 1.45-1.18 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.84 (t, 3 H, CH₃, J 6.3 Hz)

RMN ¹³C (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :

159 (C-3), 142 (C-1), 131-130-128 (C-5, CH=CH), 119 (C-6), 114 (C-4), 113 (C-2), 67 (CH₂-OAr), 65 (CH₂OH), 32-23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

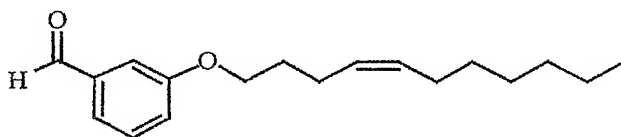
Spectre de masse :

ESI positif m/z = 299,2 [M + Na]⁺

Haute Res. Calc. pour C₁₈H₂₈O₂Na : 299,198700, Trouv. : 299,199250

Infra-rouge (cm⁻¹) : 3329, 3005, 2940, 2925, 2855, 1669, 1602, 1452, 1264

3-(undéc-4Z-ényloxy)benzaldéhyde (**17**)



A 120 mg d'alcool **16** (434 μ mol) séché par coévaporation au toluène, on ajoute sous argon 10 mL de DCM anhydre, puis 190 mg de PCC (881 μ mol). La réaction est chauffée au reflux du DCM pendant 1 heure. Après refroidissement, le milieu réactionnel est dilué à l'éther et filtré sur florisil. Après concentration, on obtient 118 mg d'une huile jaune, soit un rendement de 99%.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :

9.95 (s, 1 H, $\underline{\text{CHO}}$), 7.42 (m, 2 H, $\text{Ar}\underline{\text{H}}\text{-6}$ et $\text{Ar}\underline{\text{H}}\text{-5}$), 7.36 (d, 1 H, $\text{Ar}\underline{\text{H}}\text{-2}$, $J_{2,4}$ 2.9 Hz), 7.15 (m, 1 H, $\text{Ar}\underline{\text{H}}\text{-4}$), 5.39 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}$), 3.99 (t, 2 H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-OAr}$, J 6.3 Hz), 2.21-1.99 (2 m, 4 H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}=\underline{\text{CH}}\text{-CH}_2$), 1.84 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\underline{\text{CH}}$, J 6.8 Hz), 1.40 – 1.15 (m, 8 H, 4 $\underline{\text{CH}}_2$), 0.84 (t, 3 H, $\underline{\text{CH}}_3$, J 6.6 Hz)

5

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

192 ($\underline{\text{CHO}}$), 160 ($\underline{\text{C}}\text{-3}$), 138 ($\underline{\text{C}}\text{-1}$), 131-130-128 ($\underline{\text{C}}\text{-5}$, $\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}$), 123 ($\underline{\text{C}}\text{-6}$), 122 ($\underline{\text{C}}\text{-4}$), 113 ($\underline{\text{C}}\text{-2}$), 67 ($\underline{\text{CH}}_2\text{-OAr}$), 52 ($\underline{\text{CH}}_3\text{O}$), 32-23 (7 $\underline{\text{CH}}_2$), 14 ($\underline{\text{CH}}_3$)

10

Spectre de masse:

Ionisation Chimique (CI)

Solution à 1% dans DCM

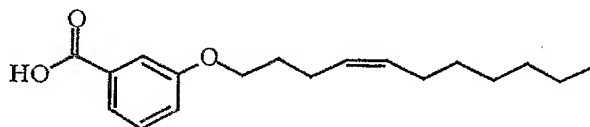
Un pic fin en désorption

$M + 1 = 275$

15

Infra-rouge (cm^{-1}) : 3005-2940-2927-2855-2723-1700-1599-1452-1263-787

Acide 3-(undéc-4Z-ényloxy)benzoïque (18)



20

A 1,14 g de **15** (3,74 mmol), dans le méthanol (30 mL), on ajoute petit à petit 4 mL de soude 1 N (4,0 mmol). La solution est mise au reflux pendant une nuit. On ajoute à nouveau 4 mL de soude 1 N, et on remet au reflux 1h30. Après évaporation du solvant, le milieu réactionnel est acidifié par HCl 0,5 N, et extrait au DCM. On obtient 1,04 g d'une huile jaune, soit un rendement de 96%.

25

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

10.00-9.00 (bd, 1 H, $\text{CO}_2\underline{\text{H}}$), 7.69 (d, 1 H, $\text{Ar}\underline{\text{H}}\text{-6}$, $J_{6,5}$ 7.8 Hz), 7.60 (d, 1 H, $\text{Ar}\underline{\text{H}}\text{-2}$, $J_{2,4}$ 2.4 Hz), 7.35 (dd, 1 H, $\text{Ar}\underline{\text{H}}\text{-5}$, $J_{5,4}$ 8.3 Hz), 7.14 (dd, 1 H, $\text{Ar}\underline{\text{H}}\text{-4}$), 5.40 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}$), 4.00 (t, 2 H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-OAr}$, J 6.3 Hz), 2.21-2.00 (2 m, 4 H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}=\underline{\text{CH}}\text{-CH}_2$), 1.85 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\underline{\text{CH}}$, J 6.8 Hz), 1.35-1.05 (m, 8 H, 4 $\underline{\text{CH}}_2$), 0.85 (t, 3 H, $\underline{\text{CH}}_3$, J 6.5 Hz)

30

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

172 ($\underline{\text{CO}}_2\text{H}$), 159 ($\underline{\text{C}}\text{-3}$), 131-130-130-128 ($\underline{\text{C}}\text{-1}$, $\underline{\text{C}}\text{-5}$, $\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}$), 121-122 ($\underline{\text{C}}\text{-4}$, $\underline{\text{C}}\text{-6}$), 115 ($\underline{\text{C}}\text{-2}$), 67 ($\underline{\text{CH}}_2\text{-OAr}$), 32-23 (7 $\underline{\text{CH}}_2$), 14 ($\underline{\text{CH}}_3$)

35

Spectre de masse :

ESI négatif $m/z = 289,1$ $[M-H]^-$

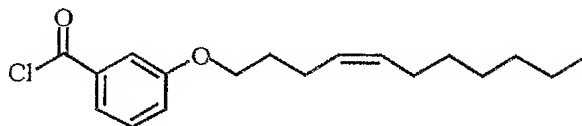
Haute Res. Calc. pour $C_{18}H_{25}O_3$: 289,180370, Trouv. : 289,180730

Analyse élémentaire :

	Calc.	Trouv.
C	74,45	74,29
H	9,02	9,01

Infra-rouge (cm^{-1}) : 2970-2950-2925-2854-1695-1585-1286-757

Chlorure de 3-(undéc-4Z-ényloxy)benzoyle (19)

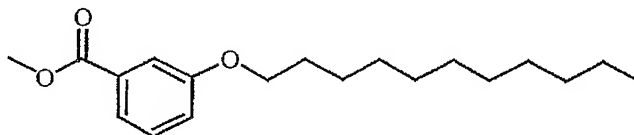


A 100 mg de 18 (345 μ mol) séché au toluène dissous dans 20 mL de DCM anhydre, on ajoute sous argon 1 mL de chlorure d'oxalyle (11,5 mmol) et deux gouttes de DMF anhydre. Le milieu est agité à température ambiante pendant deux heures, puis concentré pour donner 106 mg de chlorure attendu sous forme d'une huile jaune, soit un rendement de 99%.

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) :

7.71 (ddd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 8.3 Hz, $J_{6,4}$ 2.4 Hz et $J_{6,2}$ 0.9 Hz), 7.57 (dd, 1 H, ArH-2, $J_{2,4}$ 1.6 Hz), 7.39 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8.3 Hz), 7.20 (ddd, 1 H, ArH-4), 5.40 (m, 2 H, $CH=CH$), 3.99 (t, 2 H, CH_2-OAr , J 6.3 Hz), 2.23-2.00 (2 m, 4 H, $CH_2-CH=CH-CH_2$), 1.85 (tt, 2 H, $ArO-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH$, J 7.0 Hz), 1.28-1.15 (m, 8 H, 4 CH_2), 0.85 (t, 3 H, CH_3 , J 6.5 Hz)

3-(undécyloxy)benzoate de méthyle (21)



A 554 mg de 1-bromo-undécane (2,35 mmol) dans le DMF anhydre (7 mL), on ajoute 350 mg de 14 (2,30 mmol) et 330 mg de K_2CO_3 (2,39 mmol). Après 16 heures de réaction à 90°C, le

milieu réactionnel est concentré, repris au DCM puis lavé à l'eau. On obtient 607 mg d'une huile jaune, qui est chromatographiée sur gel de silice dans pentane-acétate d'éthyle (60/1). On isole 579 mg de produit de couplage attendu, sous forme d'une huile jaune, soit un rendement de 82%.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.62 (m, 1 H, ArH-6), 7.55 (m, 1 H, ArH-2), 7.34 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8.1 Hz et $J_{5,6}$ 7.7 Hz), 7.10 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,6}$ 2.8 Hz et $J_{4,2}$ 0.8 Hz), 4.00 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OAr}$, J 6.6 Hz), 3.92 (s, 3 H, OCH_3), 1.80 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, J 6.6 Hz et J 6.4 Hz), 1.52-1.20 (m, 16 H, 8 CH_2), 0.89 (t, 3 H, CH_3 , J 6.7 Hz)

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

167 (CO_2CH_3), 159 (C-3), 131 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 68 ($\text{CH}_2\text{-OAr}$), 52 (CH_3O), 32-23 (9 CH_2), 14 (CH_3)

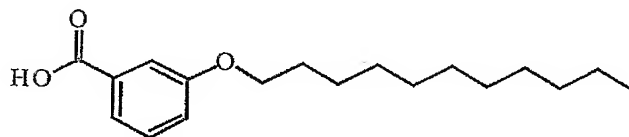
Spectre de masse :

ESI positif $m/z = 329,2$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$

Haute Res. Calc. pour $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Na}$: 329,209264, Trouv. : 329,207940

Infra-rouge (cm^{-1}) : 2950-2925-2854-1727-1586-1446-1287-1228-756

Acide 3-(undécyloxy)benzoïque (22)



A 112 mg de 21 (366 μmol), dans le méthanol (4 mL), on ajoute petit à petit 600 μL de soude 1 N (600 μmol). La solution est mise au reflux pendant 2 heures. Après évaporation du solvant, le milieu réactionnel est acidifié par HCl 0,5 N, et extrait au DCM. On obtient 107 mg de l'acide attendu, sous forme d'un solide blanc, soit un rendement de 99%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.70 (d, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7.8 Hz), 7.62 (m, 1 H, ArH-2), 7.38 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8.0 Hz), 7.16 (dd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2}$ 2.1 Hz), 4.02 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OAr}$, J 6.5 Hz), 1.99 (tt, 2 H, $\text{ArO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, J 6.6 Hz), 1.55-1.20 (m, 16 H, 8 CH_2), 0.89 (t, 3 H, CH_3 , J 6.5 Hz)

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

171 ($\text{C}=\text{O}$), 159 ($\text{C}-3$), 130 ($\text{C}-1$), 129 ($\text{C}-5$), 122 ($\text{C}-6$), 121 ($\text{C}-4$), 115 ($\text{C}-2$), 68 ($\text{CH}_2\text{-OAr}$), 32-23 (9 CH_2), 14 (CH_3)

5 Spectre de masse :

ESI négatif $m/z = 291,2$ $[\text{M-H}]^-$

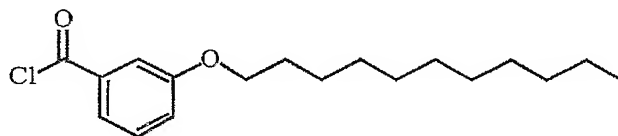
Haute Res. Calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_3$: 291,196020, Trouv. : 291,196560

Infra-rouge (cm^{-1}) : 2950-2920-2850-2700-2400-1680-1603-1455-1420-1312-1247-757

10

Point de fusion : 88°C

Chlorure de 3-(undécanyloxy)benzoyle (23)

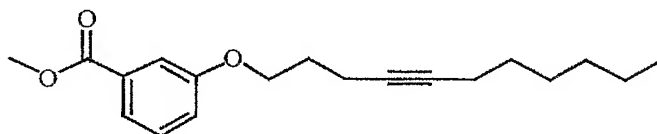


15

A 93 mg d'acide 22 (318 μmol) séché au toluène, dissous dans 20 mL de DCM anhydre, on ajoute sous argon 1 mL de chlorure d'oxalyle (11,5 mmol) et deux gouttes de DMF anhydre. Le milieu est agité température ambiante pendant deux heures, puis concentré pour donner 99 mg d'huile jaune, soit un rendement de 99%.

20

3-(undéc-4-ynyloxy)benzoate de méthyle (25)



25

A 600 mg de 24 (2,16 mmol) dans le DMF anhydre (7 mL), on ajoute 325 mg de 14 (2,14 mmol) et 300 mg de K_2CO_3 (2,17 mmol). Après 6 heures de réaction à 90°C , le milieu réactionnel est concentré, repris au DCM puis lavé à l'eau. On obtient 639 mg d'une huile jaune, qui est chromatographiée sur gel de silice dans pentane-acétate d'éthyle (50/1). On isole 429 mg d'une huile jaune, soit un rendement de 66%.

30

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.63 (m, 1 H, ArH-6), 7.57 (m, 1 H, ArH-2), 7.31 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8.1 Hz et $J_{5,6}$ 7.8 Hz), 7.11 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,6}$ 2.4 Hz et $J_{4,2}$ 0.8 Hz), 4.11 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.2 Hz), 3.92 (s, 3 H, OCH₃), 2.39-2.15 (2 m, 4 H, CH₂-C≡C-CH₂), 1.98 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-C≡C, J 6.5 Hz), 1.52-1.23 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.88 (t, 3 H, CH₃, J 6.7 Hz)

5

RMN ¹³C (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :

167 (C=O), 159 (C-3), 131 (C-1), 129 (C-5), 122 (C-6), 120 (C-4), 115 (C-2), 81-79 (C≡C), 67 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 31-15 (7 CH₂), 14 (CH₃)

10 Spectre de masse :

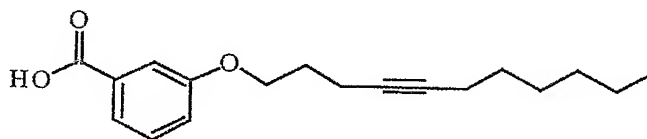
ESI positif $m/z = 325,1$ [M + Na]⁺

Haute Res. Calc. pour C₁₉H₂₆O₃Na : 325,177964, Trouv. : 325,178070

Infra-rouge (cm⁻¹) : 2950-2931-2857-1726-1586-1446-1288-1228-756

15

Acide 3-(undéc-4-ynyloxy)benzoïque (**26**)



20 A 48 mg de **25** (157 μmol), dans le méthanol (2 mL), on ajoute petit à petit 300 μL de soude 1 N (300 μmol). La solution est mise au reflux pendant 1 heure 30. Après évaporation du solvant, le milieu réactionnel est acidifié par HCl 0,5 N, et extrait au DCM. On obtient 45 mg d'une huile jaune pâle, soit un rendement de 99%.

25 RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :

11.00-10.00 (bd, 1 H, CO₂H), 7.72 (d, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7.7 Hz), 7.64 (m, 1 H, ArH-2), 7.38 (dd, 1 H, ArH-5, $J_{5,4}$ 8.1 Hz), 7.17 (dd, 1 H, ArH-4, $J_{4,2}$ 2.7 Hz), 4.13 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.1 Hz), 2.39-2.15 (2 m, 4 H, CH₂-C≡C-CH₂), 1.99 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂-C≡C, J 6.5 Hz), 1.50-1.20 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.88 (t, 3 H, CH₃, J 6.7 Hz)

30

RMN ¹³C (62.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :

172 (C=O), 159 (C-3), 131 (C-1), 129 (C-5), 123 (C-6), 121 (C-4), 115 (C-2), 81-79 (C≡C), 67 (CH₂-OAr), 31-15 (7 CH₂), 14 (CH₃)

35 Spectre de masse :

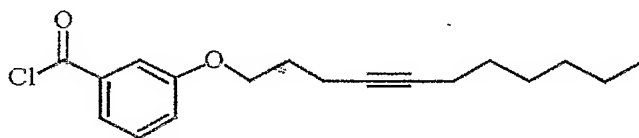
ESI négatif $m/z = 287,1$ $[M-H]^-$

Haute Res. Calc. pour $C_{18}H_{23}O_3$: 287,164719, Trouv. : 287,164820

Infra-rouge (cm^{-1}) : 2954-2929-2855-2700-2400-1690-1592-1452-1414-1288-1247-756

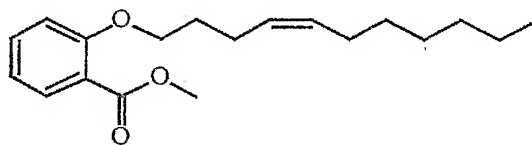
5

Chlorure de 3-(undéc-4Z-ynyloxy)benzoyle (27)



10 A 80 mg d'acide 26 (278 μ mol) séché au toluène dissous dans 17 mL de DCM anhydre, on ajoute sous argon 850 μ L de chlorure d'oxalyle (9,74 mmol) et deux gouttes de DMF anhydre. Le milieu est agité à température ambiante pendant 2 heures, puis concentré pour donner 85 mg d'une huile jaune, soit un rendement de 99%.

15 **2-(undéc-4Z-ényloxy)benzoate de méthyle (29)**



A 140 mg de 13 (500 μ mol) dans le DMF anhydre (2 mL), on ajoute 88 mg de 28 (578 μ mol) et 77 mg de K_2CO_3 (557 μ mol). Après 8 heures de réaction à 90°C, le milieu réactionnel est concentré, repris au DCM puis lavé à l'eau. On obtient 137 mg d'une huile jaune, qui est chromatographiée sur gel de silice dans pentane-acétate d'éthyle (40/1). On isole 100 mg d'une huile jaune, soit un rendement de 66%.

25 RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) :

7.79 (dd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 8.1 Hz et $J_{6,4}$ 1.9 Hz), 7.43 (ddd, 1 H, ArH-4, $J_{4,3}$ 8.5 Hz, $J_{4,5}$ 7.3 Hz), 6.94 (m, 2 H, ArH-5 et ArH-3), 5.40 (m, 2 H, CH=CH), 4.02 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Hz), 3.89 (s, 3 H, OCH₃), 2.28-2.01 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂, J 6.6 Hz), 1.89 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6.6 Hz), 1.50-1.16 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.86 (t, 3 H, CH₃, J 6.6 Hz)

30

RMN ^{13}C (62.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) :

167 (C=O), 158 (C-2), 133 (C-4), 131 (CH=CH), 128 (C-6), 120 (C-1), 119 (C-5), 113 (C-3), 68 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-22 (7 CH₂), 14 (CH₃)

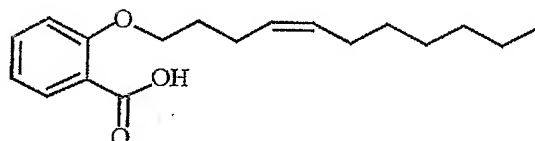
Spectre de masse :

5 ESI positif $m/z = 327,2 [M + Na]^+$

Haute Res. Calc. pour $C_{19}H_{28}O_3Na$: 327,193914, Trouv. : 327,192560

Infra-rouge (cm^{-1}) : 3000-2962-2925-2855-1734-1601-1491-1456-1305-1250-754

10 Acide 2-(undéc-4Z-ényloxy)benzoïque (30)



A 80 mg de 29 (263 μ mol), dans le méthanol (3 mL), on ajoute petit à petit 500 μ L de soude 1
15 N (500 μ mol). La solution est mise au reflux pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, le milieu réactionnel est acidifié par HCl 0,5 N, et extrait au DCM. On obtient 76 mg d'une huile jaune, soit un rendement de 99%.

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) :

20 12.00-10.00 (bd, 1 H, CO_2H), 8.16 (dd, 1 H, $ArH-6$, $J_{6,5}$ 7.8 Hz et $J_{6,4}$ 1.9 Hz), 7.54 (ddd, 1 H, $ArH-4$, $J_{4,3}$ 8.4 Hz et $J_{4,5}$ 7.6 Hz), 7.10 (ddd, 1H, $ArH-5$, $J_{5,3}$ 0.8 Hz), 7.03 (dd, 1 H, $ArH-3$), 5.40 (m, 2 H, $CH=CH$), 4.24 (t, 2 H, CH_2-OAr , J 6.4 Hz), 2.25 (m, 2 H, $CH_2-CH=CH-CH_2$), 1.97 (m, 4 H, $ArO-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2$), 1.35-1.10 (m, 8 H; 4 CH_2), 0.84 (t, 3 H, CH_3 , J 6.6 Hz)

25 RMN ^{13}C (62.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) :

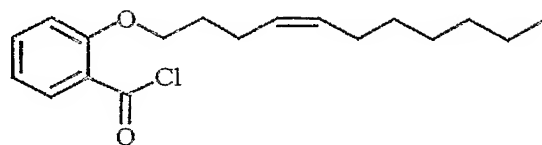
165 (CO_2H), 157 (C-2), 135 (C-4), 134-132 (CH=CH), 127 (C-6), 122 (C-5), 117 (C-1), 112 (C-3), 69 (CH₂-OAr), 32-22 (7 CH₂), 14 (CH₃)

Spectre de masse :

30 ESI négatif $m/z = 289,2 [M-H]^-$

Haute Res. Calc. pour $C_{18}H_{25}O_3$: 289,180370, Trouv. : 289,179060

Chlorure de 2-(undéc-4Z-ényloxy)benzoyle (31)



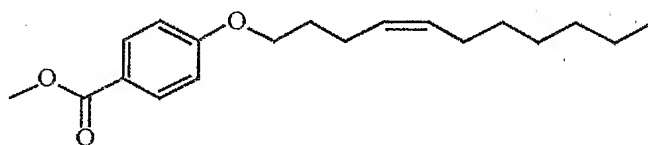
A 76 mg d'acide **30** (262 μ mol) séché au toluène, dissous dans 15 mL de DCM anhydre, on ajoute sous argon 800 μ L de chlorure d'oxalyle (9,17 mmol) et deux gouttes de DMF anhydre.

Le milieu est agité à température ambiante pendant deux heures, puis concentré pour donner 80 mg d'huile jaune, soit un rendement de 99%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.97 (dd, 1 H, ArH-6, $J_{6,5}$ 7.9 Hz et $J_{6,4}$ 1.7 Hz), 7.46 (m, 1 H, ArH-4), 6.90 (m, 2H, ArH-5 et ArH-3), 5.30 (m, 2 H, CH=CH), 3.95 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Hz), 2.20-1.90 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.79 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH=CH, J 6.6 Hz), 1.20-1.09 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.76 (t, 3 H, CH₃, J 6.7 Hz)

4-(undéc-4Z-ényloxy)benzoate de méthyle (**33**)



A 150 mg de **13** (535 μ mol) dans le DMF anhydre (2 mL), on ajoute 90 mg de **32** (590 μ mol) et 81 mg de K_2CO_3 (590 μ mol). Après 7 heures de réaction à 90°C, le milieu réactionnel est concentré, repris au DCM puis lavé à l'eau. On obtient 163 mg d'une huile jaune, qui est chromatographiée sur gel de silice dans pentane-acétate d'éthyle (80/1). On isole 129 mg de produit de couplage attendu, sous forme d'une huile jaune, soit un rendement de 79%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.97 (d, 2 H, ArH-2 et ArH-6, $J_{6,5} \approx J_{2,3}$ 8.8 Hz), 6.89 (d, 2 H, ArH-3 et ArH-5), 5.39 (m, 2 H, CH=CH), 3.99 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Hz), 3.88 (s, 3 H, OCH₃), 2.22-2.00 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.84 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6.8 Hz), 1.40-1.12 (m, 8 H, 4 CH₂), 0.85 (t, 3 H, CH₃, J 6.6 Hz)

RMN ^{13}C (62.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 167 (C=O), 163 (C-4), 131 (C-2 et C-6), 130-128 (CH=CH), 122 (C-1), 114 (C-5 et C-3), 67 (CH₂-OAr), 52 (CH₃O), 32-23 (7 CH₂), 14 (CH₃)

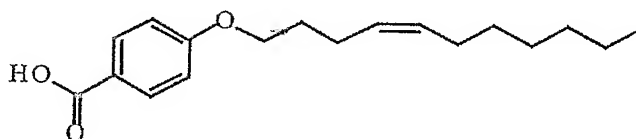
Spectre de masse :

ESI positif $m/z = 327,2 [M + Na]^+$

Haute Res. Calc. pour $C_{19}H_{28}O_3Na$: 327,193914, Trouv. : 327,192630

5 Infra-rouge (cm^{-1}) : 3000-2962-2925-2855-1720-1607-1511-1435-1279-1254-846

Acide 4-(undéc-4Z-ényloxy)benzoïque (**34**)



10

A 109 mg de **33** (358 μ mol), dans le méthanol (4 mL), on ajoute petit à petit 550 μ L de soude 1 N (550 μ mol). La solution est mise au reflux pendant 20 heures. Après évaporation du solvant, le milieu réactionnel est acidifié par HCl 0,5 N, et extrait au DCM. On obtient 102 mg de solide blanc, soit un rendement de 98%.

15

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) :

12.00-11.00 (bd, 1 H, CO_2H), 8.07 (d, 2 H, ArH -2 et ArH -6, $J_{2,3} \approx J_{6,5}$ 8.5 Hz), 6.94 (d, 2 H, ArH -3 et ArH -5), 5.42 (m, 2 H, $CH=CH$), 4.03 (t, 2 H, CH_2-OAr , J 6.3 Hz), 2.26-2.03 (2 m, 4 H, $CH_2-CH=CH-CH_2$), 1.88 (tt, 2 H, $ArO-CH_2-CH_2-CH_2$, J 6.8 Hz), 1.40-1.10 (m, 8 H, 4 CH_2), 0.89 (t, 3 H, CH_3 , J 6.6 Hz)

20

RMN ^{13}C (62.5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) :

172 (CO_2H), 164 (C -4), 132 (C -2 et C -6), 131-128 ($CH=CH$), 121 (C -1), 114 (C -3 et C -5), 67 (CH_2-OAr), 32-22 (7 CH_2), 14 (CH_3)

25

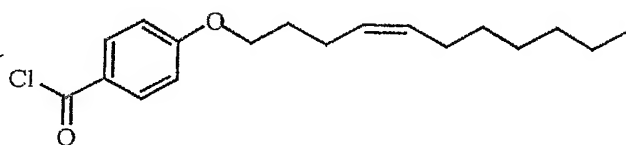
Spectre de masse :

ESI négatif $m/z = 289,2 [M-H]^-$

Haute Res. Calc. pour $C_{18}H_{25}O_3$: 289,180370, Trouv. : 289,178710

30

Chlorure de 4-(undéc-4Z-ényloxy)benzoyle (**35**)



A 101 mg d'acide 34 (348 μ mol) séché au toluène et dissous dans 18 mL de DCM anhydre, on ajoute sous argon 1 mL de chlorure d'oxalyle (11,5 mmol) et deux gouttes de DMF anhydre. Le milieu est agité à température ambiante pendant deux heures, puis concentré pour donner 107 mg d'une huile jaune, soit un rendement de 99%.

5

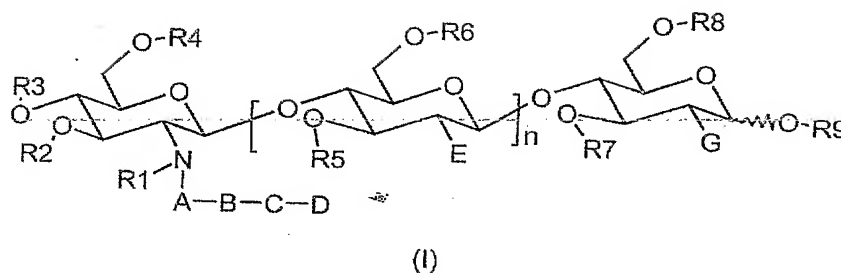
RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.96 (d, 2 H, ArH-2 et ArH-6, $J_{2,3} \approx J_{6,5}$ 8.7 Hz), 6.99 (d, 2 H, ArH-3 et ArH-5), 5.43 (m, 2 H, CH=CH), 4.10 (t, 2 H, CH₂-OAr, J 6.3 Hz), 2.27-2.03 (2 m, 4 H, CH₂-CH=CH-CH₂), 1.91 (tt, 2 H, ArO-CH₂-CH₂-CH₂, J 6.7 Hz), 1.35-1.12 (m, ⁸8 H, 4 CH₂), 0.89 (t, 3 H, CH₃, J 6.6 Hz)

10

Revendications :

1. Composé de formule (I)



dans laquelle

- ▶ n représente 1, 2 ou 3;
- ▶ A représente un substituant choisi parmi -C(O)-, -C(S)-, -CH₂-, -CHR¹⁰-, -CR¹⁰R¹¹-, -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O-, -C(S)S-, -C(O)NH-, -C(NH)NH- ou -C(S)NH-;
- ▶ B représente
 - un arylène;
 - un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un naphthylène;
 - un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés;
 - un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques ou hétéroaromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés et comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un biphenylène;
 - ou un hétérobiphenylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R¹² et R¹³ choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, C(O)OR¹⁴, C(O)NR¹⁵R¹⁶, CF₃, OCF₃, -NO₂, N₃, OR¹⁴, SR¹⁴, NR¹⁵R¹⁶ et C₁₋₆-alkyle;

▶ C représente un substituant choisi parmi -O-, -S-, -CH₂-, -CHR¹⁷-, -CR¹⁷R¹⁸-, -NH-, ou -NR¹⁹;

▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone;

▶ E et G représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, OH, OR²⁰, NH₂, NHR²⁰;
 ▶ R¹ représente un substituant choisi parmi H, C₁₋₆-alkyle, C(O)H, et C(O)CH₃;
 ▶ R², R³, R⁶, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ et R¹⁹ représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H, C₁₋₆-alkyle, C(O)C₁₋₆-alkyle, -C(S)C₁₋₆-alkyle, -C(O)OC₁₋₆-alkyle, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-alkyle, -C(S)NHC₁₋₆-alkyle, ou -C(NH)NHC₁₋₆-alkyle;
 ▶ R⁴ représente un substituant choisi parmi H, C₁₋₆-alkyle, ou R²¹;
 ▶ R⁵ représente un substituant choisi parmi H, C₁₋₆-alkyle, fucosyle, ou R²²;
 ▶ R⁷ représente un substituant choisi parmi H, C₁₋₆-alkyle, arabinosyle, ou R²³;
 ▶ R⁸ représente un substituant choisi parmi H, C₁₋₆-alkyle, fucosyle, methylfucosyle, sulfofucosyle, acetylfucosyle, arabinosyle, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₃alkyl)₄, ou R²⁴;
 ▶ R⁹ représente un substituant choisi parmi H, C₁₋₆-alkyle, mannose, glycérol, ou R²⁵;
 ▶ R¹⁰, R¹¹, R¹⁷ et R¹⁸ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi C₁₋₆-alkyle ou F;
 ▶ R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ et R²⁵ représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi C(O)C₁₋₆-alkyle, -C(S)C₁₋₆-alkyle, -C(O)OC₁₋₆-alkyle, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-alkyle, -C(S)NHC₁₋₆-alkyle, ou -C(NH)NHC₁₋₆-alkyle;
 ainsi que ses éventuels isomères géométriques et/ou optiques, énantiomères et/ou diastéréoisomères, tautomères, sels, N-oxydes, sulfoxydes, sulfones, complexes métalliques ou métalloïdiques, acceptables dans le domaine de l'agriculture, tels que les sels de lithium, sodium, potassium ou tétraalkylammonium.

2. Composé de formule (I) selon la revendication 1 possédant l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ A représente -C(O)- ou -CH₂-;
- ▶ B représente un phénylène;
- ▶ C représente -O-;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH₃;
- ▶ R¹ représente H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- ▶ R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁹ représentent H ;
- ▶ R⁴ représente H, C(O)CH₃, ou C(O)NH₂;
- ▶ R⁸ représente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₃alkyl)₄, fucosyle, ou methylfucosyle.

3. Composé de formule (I) selon la revendication 1 ou 2 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ A représente -C(O)- ou -CH₂-;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH₃;
- ▶ R¹ représente H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- ▶ R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁹ représentent H ;
- ▶ R⁴ représente H, C(O)CH₃, ou C(O)NH₂;
- ▶ R⁸ représente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈alkyl)₄, fucosyle, ou methylfucosyle.

4. Composé de formule (I) selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 3 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ A représente -C(O)- ou -CH₂-;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH₃;
- ▶ R¹ représente H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- ▶ R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁹ représentent H ;
- ▶ R⁴ représente H, C(O)CH₃, ou C(O)NH₂;
- ▶ R⁸ représente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈alkyl)₄, fucosyle, ou methylfucosyle.

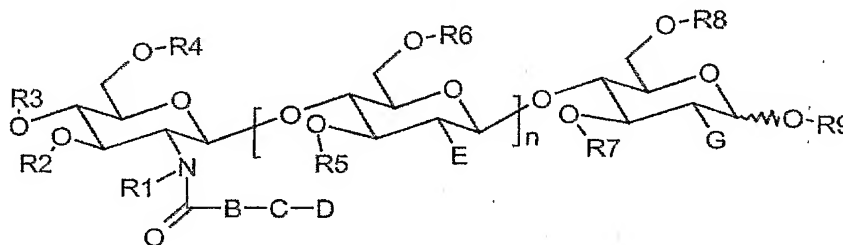
5. Composé de formule (I) selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ A représente -C(O)- ou -CH₂-;
- ▶ C représente -O-;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH₃;
- ▶ R¹ représente H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- ▶ R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁹ représentent H ;
- ▶ R⁴ représente H, C(O)CH₃, ou C(O)NH₂;
- ▶ R⁸ représente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈alkyl)₄, fucosyle, ou methylfucosyle.

6. Composé de formule (I) selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 5 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ A représente $-C(O)-$ ou $-CH_2-$;
- ▶ B représente un phénylène;
- ▶ C représente $-O-$;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre les carbones 4 et 5;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H, CH_3 ou $C(O)CH_3$;
- ▶ R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

7. Composé selon la revendication 1 et de formule (Ia)



(Ia)

dans laquelle

- ▶ n représente 1, 2 ou 3,
- ▶ B représente
 - un arylène;
 - un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un naphthylène;
 - un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés;
 - un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques ou hétéroaromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés et comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

- un biphenylène;
- ou un hétérobiphenylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , NO_2 , N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle;

► C représente un substituant choisi parmi $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-CHR^{17}-$, $-CR^{17}R^{18}-$, $-NH-$, ou $-NR^{19}$;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone;

► E et G représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, OH, OR^{20} , NH_2 , NHR^{20} ;

► R^1 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)H$, et $C(O)CH_3$;

R^2 , R^3 , et R^6 représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

► R^4 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, ou R^{21} ;

► R^5 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, ou R^{22} ;

► R^7 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, arabinosyle, ou R^{23} ;

► R^8 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, méthylfucosyle, sulfofucosyle, acétylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-6}alkyl)_4$ ou R^{24} ;

► R^9 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, mannose, glycérol, ou R^{25} ;

► R^{10} , R^{11} , R^{17} et R^{18} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi C_{1-6} -alkyle ou F;

► R^{14} , R^{15} , R^{16} et R^{19} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H ou C_{1-6} -alkyle, $-C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} et R^{25} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

ainsi que ses éventuels isomères géométriques et/ou optiques, énantiomères et/ou diastéréoisomères, tautomères, sels, N-oxydes, sulfoxydes, sulfones, complexes métalliques ou métalloïdiques, acceptables dans le domaine de l'agriculture. Parmi les composés définis ci-dessus, les composés les plus importants sont les sels, plus particulièrement les sels de lithium, sodium, potassium ou tétraalkylammonium.

8. Composé de formule (Ia) selon la revendication 7 possédant l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ B représente un phénylène;
- ▶ C représente -O-;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou méthylfucosyle.

9. Composé de formule (Ia) selon la revendication 7 ou 8 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou méthylfucosyle.

10. Composé de formule (Ia) selon l'une ou l'autre des revendications 7 à 9 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou méthylfucosyle.

11. Composé de formule (Ia) selon l'une ou l'autre des revendications 7 à 10 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

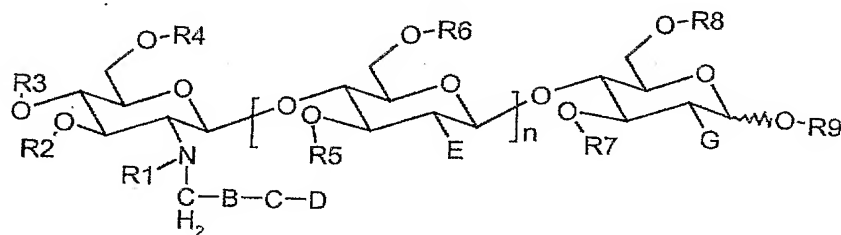
- ▶ n représente 2 ou 3 ;

- ▷ C représente -O-;
- ▷ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▷ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▷ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▷ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▷ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▷ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

12. Composé de formule (Ia) selon l'une ou l'autre des revendications 7 à 11 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▷ n représente 2 ou 3 ;
- ▷ B représente un phénylène;
- ▷ C représente -O-;
- ▷ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre les carbones 4 et 5;
- ▷ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▷ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▷ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▷ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▷ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

13. Composé selon la revendication 1 et de formule (Ib)



(Ib)

dans laquelle

- ▷ n représente 1, 2 ou 3,
- ▷ B représente
 - un arylène;

- un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un naphthylène;
- un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés;
- un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques ou hétéroaromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés et comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un biphenylène;
- ou un hétérobiphenylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle;

► C représente un substituant choisi parmi $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-CHR^{17}-$, $-CR^{17}R^{18}-$, $-NH-$, ou $-NR^{19}$;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone;

► E et G représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, OH, OR^{20} , NH_2 , NHR^{20} ;

► R^1 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)H$, et $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 , et R^6 représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

► R^4 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, ou R^{21} ;

► R^5 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, ou R^{22} ;

► R^7 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, arabinosyle, ou R^{23} ;

► R^8 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, méthylfucosyle, sulfofucosyle, acétylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-3}alkyl)_4$ ou R^{24} ;

► R^9 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, mannose, glycérol, ou R^{25} ;

► R^{10} , R^{11} , R^{17} et R^{18} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi C_{1-6} -alkyle ou F;

► R^{14} , R^{15} , R^{16} et R^{19} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H ou C_{1-6} -alkyle, $-C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} et R^{25} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle; ainsi que ses éventuels isomères géométriques et/ou optiques, énantiomères et/ou diastéréoisomères, tautomères, sels, N-oxydes, sulfoxydes, sulfones, complexes métalliques ou métalloïdiques, acceptables dans le domaine de l'agriculture. Parmi les composés définis ci-dessus, les composés les plus importants sont les sels, plus particulièrement les sels de lithium, sodium, potassium ou tétraalkylammonium.

14. Composé de formule (Ib) selon la revendication 13 possédant l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- n représente 2 ou 3 ;
- B représente un phénylène;
- C représente $-O-$;
- D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;
- R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

15. Composé de formule (Ib) selon la revendication 13 ou 14 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- n représente 2 ou 3 ;
- E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;
- R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;
- R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

16. Composé de formule (Ib) selon l'une ou l'autre des revendications 13 à 15 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- n représente 2 ou 3 ;
- D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- E et G représentent $NHC(O)CH_3$;

- ▶ R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;
- ▶ R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

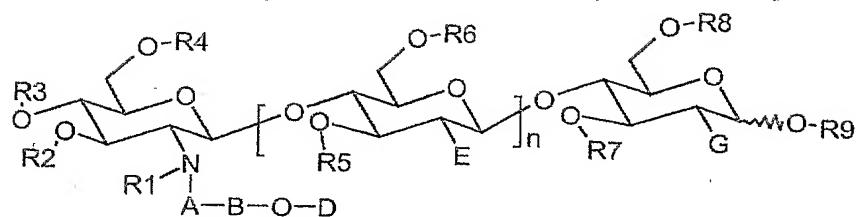
17. Composé de formule (Ib) selon l'une ou l'autre des revendications 13 à 16 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ C représente -O-;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;
- ▶ R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

18. Composé de formule (Ib) selon l'une ou l'autre des revendications 13 à 17 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ B représente un phénylène;
- ▶ C représente -O-;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre les carbones 4 et 5;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;
- ▶ R^2, R^3, R^5, R^6, R^7 et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

19. Composé selon la revendication 1 et de formule (Ic)



(Ic)

5 dans laquelle

- ▶ n représente 1, 2 ou 3;
- ▶ A représente un substituant choisi parmi -C(O)-, -C(S)-, -CH₂-, -CHR¹⁰-, -CR¹⁰R¹¹-, -C(O)O-, -C(O)S-, -C(S)O-, -C(S)S-, -C(O)NH-, -C(NH)NH- ou -C(S)NH-;

▶ B représente

- un arylène;
- un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un naphthylène;
- un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés;
- un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques ou hétéroaromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés et comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
- un biphenylène;
- ou un hétérobiphenylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R¹² et R¹³ choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, C(O)OR¹⁴, C(O)NR¹⁵R¹⁶, CF₃, OCF₃, -NO₂, N₃, OR¹⁴, SR¹⁴, NR¹⁵R¹⁶ et C₁₋₆-alkyle;

▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone;

▶ E et G représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, OH, OR²⁰, NH₂, NHR²⁰;

▶ R¹ représente un substituant choisi parmi H, C₁₋₆-alkyle, C(O)H, et C(O)CH₃;

▶ R², R³, et R⁶ représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H, C₁₋₆-alkyle, C(O)C₁₋₆-alkyle, -C(S)C₁₋₆-alkyle, -C(O)OC₁₋₆-alkyle, -C(O)NH₂, -C(S)NH₂, -C(NH)NH₂, -C(O)NHC₁₋₆-alkyle, -C(S)NHC₁₋₆-alkyle, ou -C(NH)NHC₁₋₆-alkyle;

- ▶ R^4 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, ou R^{21} ;
- ▶ R^5 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, ou R^{22} ;
- ▶ R^7 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, arabinosyle, ou R^{23} ;
- ▶ R^8 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, méthylfucosyle, sulfofucosyle, acétylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-3}alkyl)_4$ ou R^{24} ;
- ▶ R^9 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, mannose, glycérol, ou R^{25} ;
- ▶ R^{10} , R^{11} , R^{17} et R^{18} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi C_{1-6} -alkyle ou F;
- ▶ R^{14} , R^{15} , R^{16} et R^{19} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H ou C_{1-6} -alkyle, $-C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;
- ▶ R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} et R^{25} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

ainsi que ses éventuels isomères géométriques et/ou optiques, énantiomères et/ou diastéréoisomères, tautomères, sels, N-oxydes, sulfoxydes, sulfones, complexes métalliques ou métalloïdiques, acceptables dans le domaine de l'agriculture. Parmi les composés définis ci-dessus, les composés les plus importants sont les sels, plus particulièrement les sels de lithium, sodium, potassium ou tétraalkylammonium.

20. Composé de formule (Ic) selon la revendication 19 possédant l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ A représente $-C(O)-$ ou $-CH_2-$;
- ▶ B représente un phénylène;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H, CH_3 ou $C(O)CH_3$;
- ▶ R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-3}alkyl)_4$, fucosyle, ou méthylfucosyle.

21. Composé de formule (Ic) selon la revendication 19 ou 20 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;

- ▷ A représente -C(O)- ou -CH₂-;
- ▷ E et G représentent NHC(O)CH₃;
- ▷ R¹ représente H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- ▷ R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁹ représentent H ;
- ▷ R⁴ représente H, C(O)CH₃, ou C(O)NH₂;
- ▷ R⁸ représente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈alkyl)₄, fucosyle, ou methylfucosyle.

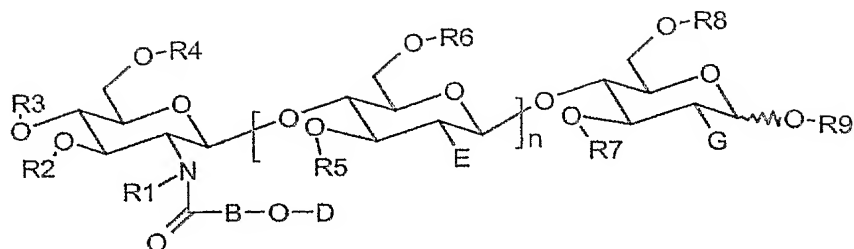
22. Composé de formule (Ic) selon l'une ou l'autre des revendications 19 à 21 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▷ n représente 2 ou 3 ;
- ▷ A représente -C(O)- ou -CH₂-;
- ▷ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▷ E et G représentent NHC(O)CH₃;
- ▷ R¹ représente H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- ▷ R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁹ représentent H ;
- ▷ R⁴ représente H, C(O)CH₃, ou C(O)NH₂;
- ▷ R⁸ représente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈alkyl)₄, fucosyle, ou methylfucosyle.

23. Composé de formule (Ic) selon l'une ou l'autre des revendications 19 à 22 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▷ n représente 2 ou 3 ;
- ▷ A représente -C(O)- ou -CH₂-;
- ▷ B représente un phénylène;
- ▷ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre 4 et 5;
- ▷ E et G représentent NHC(O)CH₃;
- ▷ R¹ représente H, CH₃ ou C(O)CH₃;
- ▷ R¹ représente H ou CH₃;
- ▷ R², R³, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁹ représentent H ;
- ▷ R⁴ représente H, C(O)CH₃, ou C(O)NH₂;
- ▷ R⁸ représente H, SO₃H, SO₃Li, SO₃Na, SO₃K, SO₃N(C₁₋₈alkyl)₄, fucosyle, ou methylfucosyle.

24. Composé selon la revendication 1 et de formule (Id)



(Id)

dans laquelle

- 5 ► n représente 1, 2 ou 3;
- B représente
 - un arylène;
 - un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - 10 • un naphthylène;
 - un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés;
 - 15 • un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques ou hétéroaromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés et comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - un biphenylène;
 - ou un hétérobiphenylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;
 - 20

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle;

- 25 ► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone;
- E et G représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, OH, OR^{20} , NH_2 , NHR^{20} ;
- R^1 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)H$, et $C(O)CH_3$;
- 30 ► R^2 , R^3 , et R^6 représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;
- R^4 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, ou R^{21} ;
- R^5 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, ou R^{22} ;

- ▶ R^7 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, arabinosyle, ou R^{23} ;
- ▶ R^8 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, methylfucosyle, sulfofucosyle, acetylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-6}alkyl)_4$ ou R^{24} ;

- ▶ R^9 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, mannose, glycérol, ou R^{25} ;
- ▶ R^{10} , R^{11} , R^{17} et R^{18} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi C_{1-6} -alkyle ou F;

- ▶ R^{14} , R^{15} , R^{16} et R^{19} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H ou C_{1-6} -alkyle, $-C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

- ▶ R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} et R^{25} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

ainsi que ses éventuels isomères géométriques et/ou optiques, énantiomères et/ou diastéréoisomères, tautomères, sels, N-oxydes, sulfoxydes, sulfones, complexes métalliques ou métalloïdiques, acceptables dans le domaine de l'agriculture. Parmi les composés définis ci-dessus, les composés les plus importants sont les sels, plus particulièrement les sels de lithium, sodium, potassium ou tétraalkylammonium.

25. Composé de formule (Id) selon la revendication 24 possédant l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ B représente un phénylène;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-6}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

26. Composé de formule (Id) selon la revendication 24 ou 25 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;

- ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

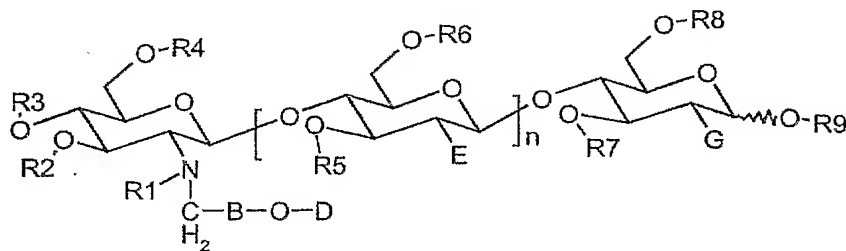
27. Composé de formule (Id) selon l'une ou l'autre des revendications 24 à 26 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

28. Composé de formule (Id) selon l'une ou l'autre des revendications 24 à 27 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▶ n représente 2 ou 3 ;
- ▶ B représente un phénylène;
- ▶ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre 4 et 5;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H ou CH_3 ;
- ▶ R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;
- ▶ R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

29. Composé selon la revendication 1 et de formule (Ie)



(Ie)

dans laquelle

➤ n représente 1, 2 ou 3;

➤ B représente

◦ un arylène;

◦ un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

◦ un naphthylène;

◦ un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

◦ un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés;

◦ un radical divalent dérivé de 2 cycles aromatiques ou hétéroaromatiques à 5 ou 6 atomes chacun, fusionnés et comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

◦ un biphenylène;

◦ ou un hétérobiphenylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle;

➤ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone;

➤ E et G représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, OH, OR^{20} , NH_2 , NHR^{20} ;

➤ R^1 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)H$, et $C(O)CH_3$;

➤ R^2 , R^3 , et R^6 représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, $C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)NHC_{1-6}$ -alkyle, ou $-C(NH)NHC_{1-6}$ -alkyle;

➤ R^4 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, ou R^{21} ;

➤ R^5 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, ou R^{22} ;

➤ R^7 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, arabinosyle, ou R^{23} ;

➤ R^8 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, fucosyle, méthylfucosyle, sulfofucosyle, acétylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-3}alkyl)_4$ ou R^{24} ;

➤ R^9 représente un substituant choisi parmi H, C_{1-6} -alkyle, mannose, glycérol, ou R^{25} ;

➤ R^{10} , R^{11} , R^{17} et R^{18} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi C_{1-6} -alkyle ou F;

➤ R^{14} , R^{15} , R^{16} et R^{19} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi H ou C_{1-6} -alkyle, $-C(O)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(S)C_{1-6}$ -alkyle, $-C(O)OC_{1-6}$ -alkyle, -

$C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(S)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$, ou $-C(NH)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$;

► R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} et R^{25} représentent, indépendamment les uns des autres, un substituant choisi parmi $C(O)C_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(S)C_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(O)OC_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(O)NH_2$, $-C(S)NH_2$, $-C(NH)NH_2$, $-C(O)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$, $-C(S)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$, ou $-C(NH)NHC_{1-6}\text{-alkyle}$;

ainsi que ses éventuels isomères géométriques et/ou optiques, énantiomères et/ou diastéréoisomères, tautomères, sels, N-oxydes, sulfoxydes, sulfones, complexes métalliques ou métalloïdiques, acceptables dans le domaine de l'agriculture. Parmi les composés définis ci-dessus, les composés les plus importants sont les sels, plus particulièrement les sels de lithium, sodium, potassium ou tétraalkylammonium.

30. Composé de formule (Ie) selon la revendication 29 possédant l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

► n représente 2 ou 3 ;

► B représente un phénylène;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;

► E et G représentent $NHC(O)CH_3$;

► R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;

► R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;

► R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

31. Composé de formule (Ie) selon la revendication 29 ou 30 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

► n représente 2 ou 3 ;

► E et G représentent $NHC(O)CH_3$;

► R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;

► R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^7 et R^9 représentent H ;

► R^4 représente H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;

► R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

32. Composé de formule (Ie) selon l'une ou l'autre des revendications 29 à 31 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

► n représente 2 ou 3 ;

► D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, saturée ou insaturée, et comprenant de 3 à 17 atomes de carbone;

- ▷ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▷ R^1 représente H ou C(O)CH_3 ;
- ▷ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▷ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▷ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

33. Composé de formule (Ie) selon l'une ou l'autre des revendications 29 à 32 possédant simultanément les caractéristiques suivantes :

- ▷ n représente 2 ou 3 ;
- ▷ B représente un phénylène;
- ▷ D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 carbones, saturée, ou insaturée entre 4 et 5;
- ▷ E et G représentent NHC(O)CH_3 ;
- ▷ R^1 représente H ou C(O)CH_3 ;
- ▷ $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ et R^9 représentent H ;
- ▷ R^4 représente H, C(O)CH_3 , ou C(O)NH_2 ;
- ▷ R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_{1-8}\text{alkyl})_4$, fucosyle, ou methylfucosyle.

34. Composé selon l'une des revendications 1 à 33, pour lequel

- ▷ B représente
 - un naphthylène;
 - un arylène;
 - un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre; ou
 - un hétéronaphthylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, C(O)OR^{14} , $\text{C(O)NR}^{15}\text{R}^{16}$, CF_3 , OCF_3 , NO_2 , N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ et $\text{C}_{1-6}\text{-alkyle}$.

35. Composé selon l'une des revendications 1 à 34, pour lequel

- ▷ B représente
 - un arylène;
 - ou un hétéroarylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle.

5 36. Composé selon l'une des revendications 1 à 35, pour lequel

► B représente

- un phénylène;
- ou un hétérophénylène comprenant 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi azote, oxygène et soufre;

10 ces groupements pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, $C(O)OR^{14}$, $C(O)NR^{15}R^{16}$, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle.

37. Composé selon l'une des revendications 1 à 33, pour lequel

15 ► B représente un substituant choisi parmi:

B1		B6		B11		B16	
B2		B7		B12		B17	
B3		B8		B13		B18	
B4		B9		B14		B19	
B5		B10		B15		B20	

dans lesquels R^{12} et R^{13} représentent deux substituants choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle.

38. Composé selon la revendication 37, pour lequel B représente un phénylène B1 pouvant être substitués par un ou deux substituants R^{12} et R^{13} choisis indépendamment l'un de l'autre parmi halogène, CN, CF_3 , OCF_3 , $-NO_2$, N_3 , OR^{14} , SR^{14} , $NR^{15}R^{16}$ et C_{1-6} -alkyle.

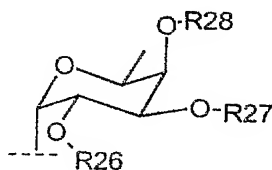
39. Composé selon l'une des revendications précédentes possédant l'une des caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison:

- ▶ $n = 2$ ou 3 ;
- ▶ A représente $-C(O)-$ ou $-CH_2-$;
- ▶ C représente $-O-$;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;
- ▶ R^2, R^3, R^5, R^6 , et R^7 représentent un atome d'hydrogène ;
- ▶ R^4 représente un substituant choisi parmi H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente un substituant choisi parmi H, fucosyle, méthylfucosyle, sulfofucosyle, acetylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , ou $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$;
- ▶ R^9 représente un atome d'hydrogène.

40. Composé selon l'une des revendications précédentes possédant la combinaison des caractéristiques suivantes:

- ▶ $n = 2$ ou 3 ;
- ▶ A représente $-C(O)-$ ou $-CH_2-$;
- ▶ C représente $-O-$;
- ▶ E et G représentent $NHC(O)CH_3$;
- ▶ R^1 représente H ou $C(O)CH_3$;
- ▶ R^2, R^3, R^5, R^6 , et R^7 représentent un atome d'hydrogène ;
- ▶ R^4 représente un substituant choisi parmi H, $C(O)CH_3$, ou $C(O)NH_2$;
- ▶ R^8 représente un substituant choisi parmi H, fucosyle, méthylfucosyle, sulfofucosyle, acetylfucosyle, arabinosyle, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , ou $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$;
- ▶ R^9 représente un atome d'hydrogène.

41. Composé selon l'une des revendications précédentes pour lequel R^8 représente H, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$, ou un substituant de formule:



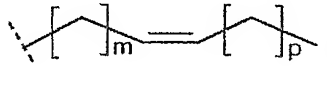
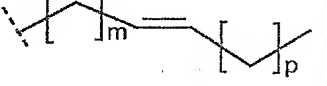
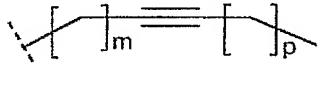
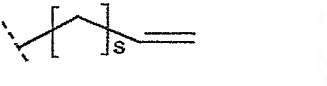
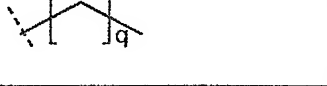

dans laquelle

- R^{26} représente un substituant choisi parmi H et CH_3 ;
- R^{27} et R^{28} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un substituant choisi parmi H, $C(O)CH_3$, SO_3H , SO_3Li , SO_3Na , SO_3K , et $SO_3N(C_{1-8}alkyl)_4$.

42. Composé selon la revendication 41, pour lequel R^{26} , R^{27} et R^{28} représentent un atome d'hydrogène.

43. Composé selon l'une des revendications précédentes pour lequel D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire comprenant de 7 à 15 carbones, saturée ou insaturée.

44. Composé selon l'une des revendications précédentes, pour lequel D représente une chaîne hydrocarbonée selon l'une des formules représentées ci-dessous

D1		D4	
D2		D5	
D3		D6	

dans lesquelles

- $m = 1$ à 12
- $p = 0$ à 11
- $q = 6$ à 14
- $s = 5$ à 13

avec $m+p \leq 12$ et $m+p \geq 4$.

45. Composé selon l'une des revendications précédentes, pour lequel D représente une chaîne hydrocarbonée selon l'une des formules représentées ci-dessous

D1	
D2	
D3	

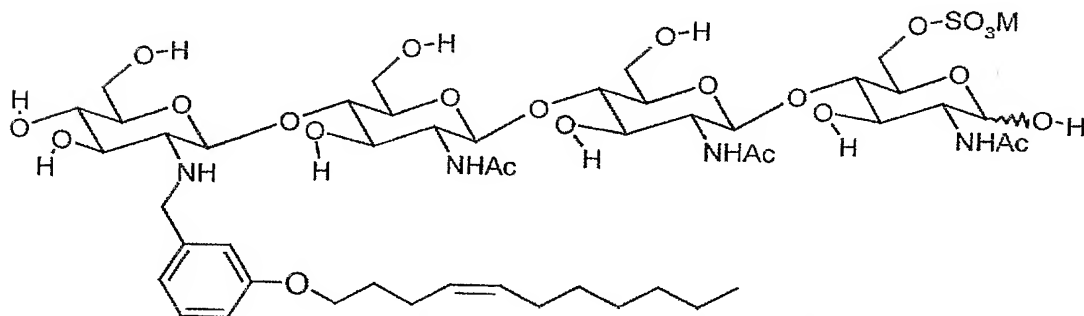
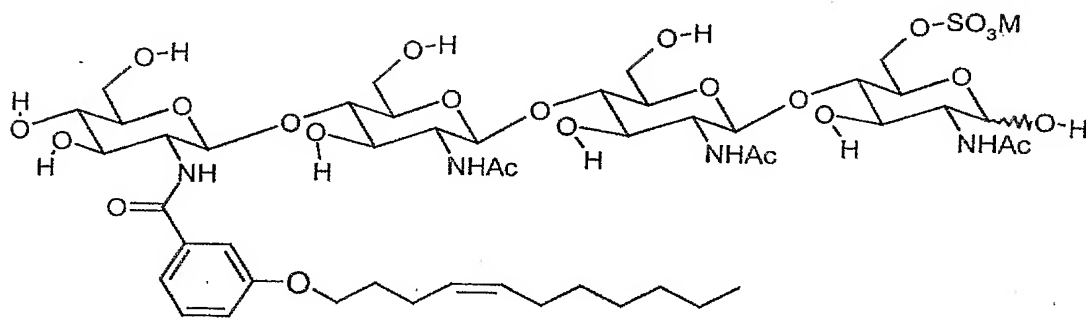
dans lesquelles

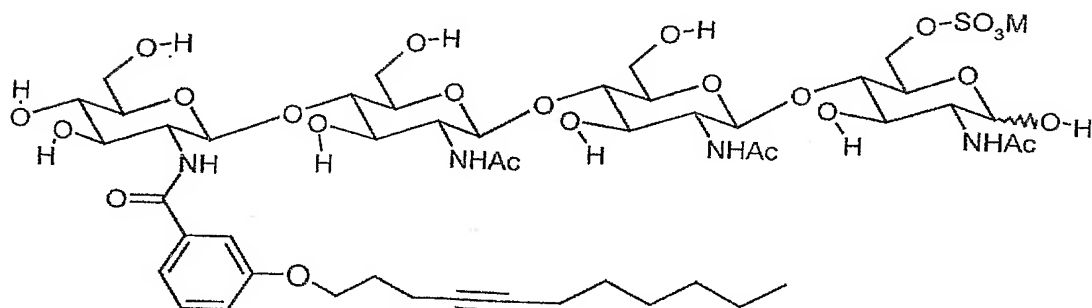
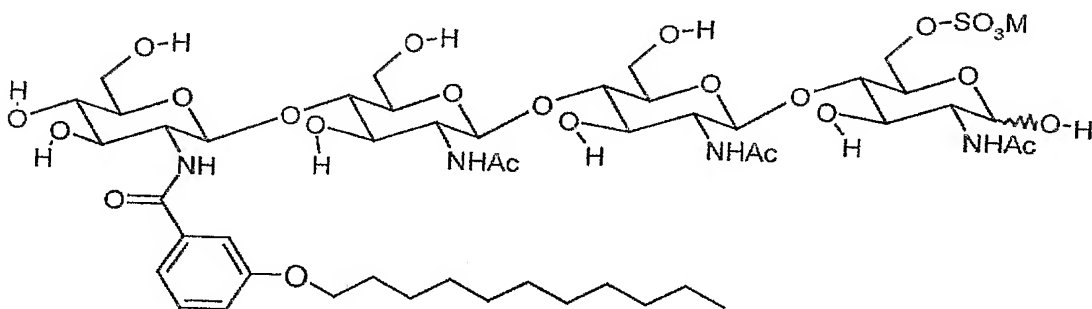
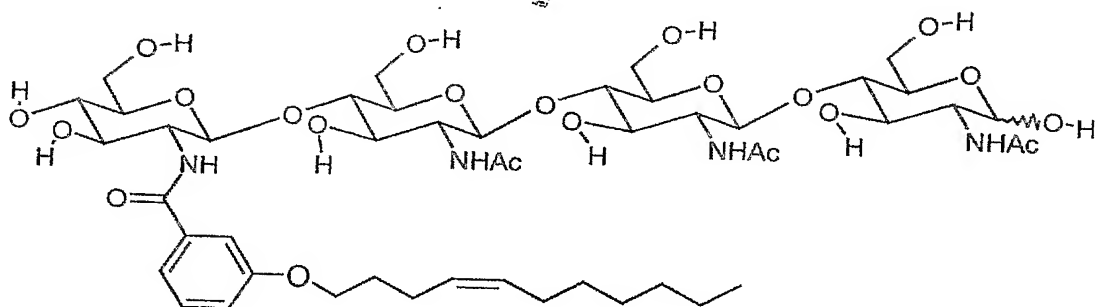
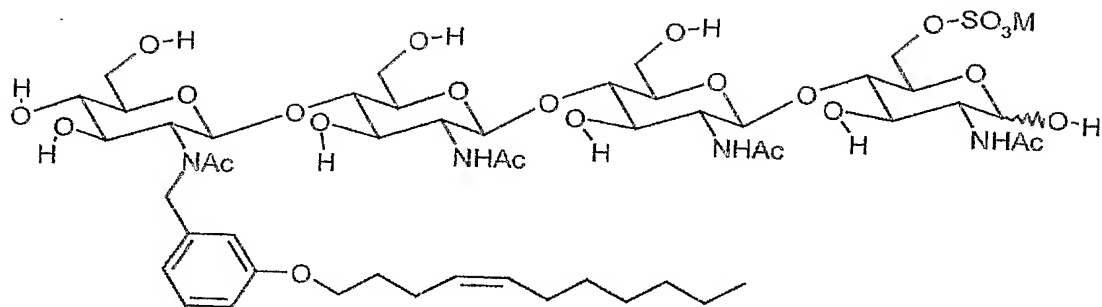
- ▶ $m = 1 \text{ à } 12$
- ▶ $p = 0 \text{ à } 11$
- ▶ $q = 6 \text{ à } 14$

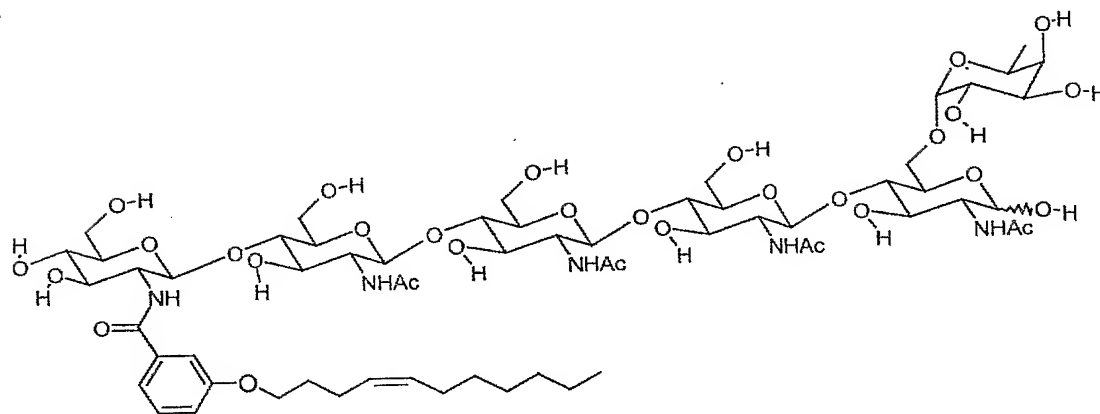
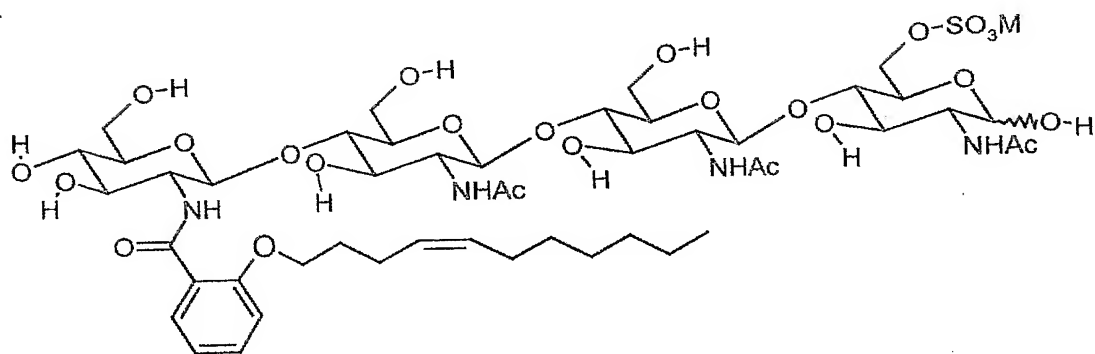
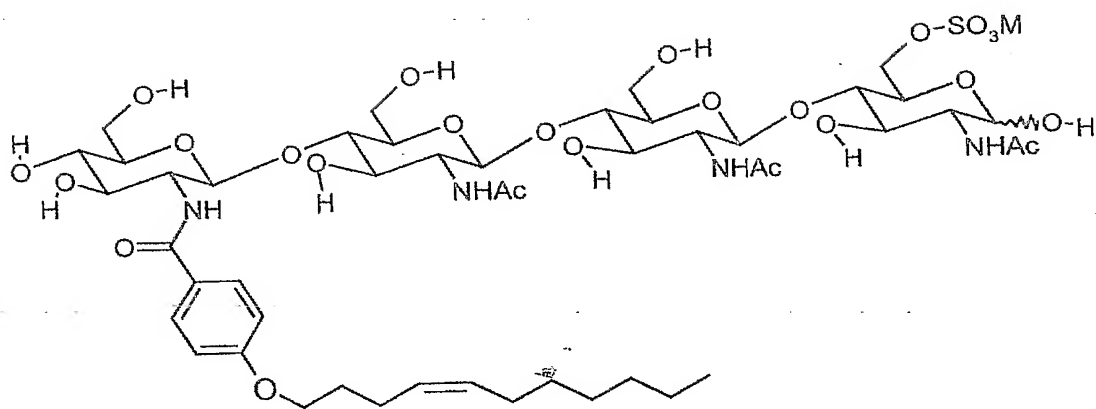
avec $m+p \leq 12$ et $m+p \geq 4$;

46. Composé selon l'une des revendications précédentes, pour lequel D représente une chaîne hydrocarbonée linéaire à 11 atomes de carbone, saturée ou insaturée entre les atomes de carbone 4 et 5.

47. Composé selon l'une des revendications précédentes, répondant à l'une des formules suivantes:







- 5 dans lesquels, lorsqu'il est présent, M représente un cation choisi parmi H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, (C₁-alkyl)₄N⁺.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

INPI 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/mm

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BCS 03-4016
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 15 5 45
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
Composés synthétiques utiles comme facteurs de nodulation des plantes légumineuses et procédés de préparation de tels composés		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
Bayer CropScience SA Centre National de la Recherche Scientifique Institut National de la Recherche Agronomique		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	Beau
	Prénoms	Jean-Marie
Adresse	Rue	Ferme des Foucault
	Code postal et ville	415121410 Ménéstreau en Vilette
Société d'appartenance (facultatif)		/
2	Nom	Dénarié
	Prénoms	Jean
Adresse	Rue	18 rue du Moulin
	Code postal et ville	31131216 Castanet Tolosan
Société d'appartenance (facultatif)		/
3	Nom	Greiner
	Prénoms	Alfred
Adresse	Rue	35 route de Saint-Romain au Mont d'Or
	Code postal et ville	69141510 Saint-Cyr au Mont d'Or
Société d'appartenance (facultatif)		/
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Ludovic Balmeffrezol le 30 décembre 2003		



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

0 325 83 35 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

INV

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)	BCS 03-4016
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0315563

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Composés synthétiques utiles comme facteurs de nodulation des plantes légumineuses et procédés de préparation de tels composés

LE(S) DEMANDEUR(S) :

Bayer CropScience SA
Centre National de la Recherche Scientifique
Institut National de la Recherche Agronomique

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1	Nom	Grenouillat
	Prénoms	Nathalie
	Adresse	Rue
		7 rue de la Ferme Belleville
		Code postal et ville
		911190 Gif-sur_Yvette
	Société d'appartenance (facultatif)	/
2	Nom	Maillet
	Prénoms	Fabienne
	Adresse	Rue
		5 chemin du Pastel
		Code postal et ville
		314510 Pompertuzat
	Société d'appartenance (facultatif)	/
3	Nom	Vauzeilles
	Prénoms	Boris
	Adresse	Rue
		49 rue Liancourt
		Code postal et ville
		751014 Paris
	Société d'appartenance (facultatif)	/

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Ludovic Balmeffrezol
le 30 décembre 2003

DATA
PCT/EP2004/014909

